

**Neue Erkenntnisse der Schwefelchemie  
und Chemotaxonomie  
in Arten des Genus *Allium***

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Pharmazie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Jan Kusterer

aus Bad Karlshafen

Marburg/Lahn 2010

Vom Fachbereich Pharmazie der Philipps-Universität Marburg als  
Dissertation angenommen

am.....

Erstgutachter: Prof. Dr. Keusgen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Petersen

Tag der mündlichen Prüfung am 30.03.2010

***Meinen Eltern und Onkel Alex***

*Man kann ein Problem nicht mit der Denkweise lösen,  
die es erschaffen hat.*

*Albert Einstein*

*Probleme sind das Gewürz des Lebens.*

*Terry Pratchett*



## ***Danksagung***

Ich möchte mich an erster Stelle bei Herrn Prof. Dr. Keusgen bedanken. Zum einem für die Möglichkeit der Promotion und zum anderen für die Überlassung des interessanten Themas. Außerdem möchte ich ihm für das Vertrauen und die vielfältige Unterstützung über die letzten Jahre danken.

Frau Prof. Dr. Petersen danke ich sehr für die freundliche und sehr spontane Übernahme der Zweitkorrektur. Des Weiteren bedanke ich mich recht herzlich bei Prof. Dr. Steinmetzer und Prof. Dr. med. Kuschinsky für die Beteiligung an meiner Prüfungskommission.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Fritsch für die Hilfe bei der taxonomischen Einordnung, die Bereitstellung von Probenmaterialien und die vielen Tipps in Bezug auf die botanischen Gesichtspunkte dieser Arbeit. Herrn Dr. Furkat Khasanov und Herrn PD Dr. Nikolai Friesen danke ich sehr für die interessanten Gespräche und vielfältigen Hilfen. Außerdem bedanke ich mich bei allen weiteren Kooperationspartnern des PharmALL Projektes und der VW-Stiftung für die Finanzierung dieses Projektes.

Mein Dank gilt auch meiner gesamten Arbeitsgruppe für die gute Atmosphäre und die vielen schönen Momente, die in Erinnerung bleiben werden. Insbesondere danke ich Matthias Brauschke und Floris van Elsäcker für die unaufwiegbare praktische Hilfe im Labor. Ich freue mich auch weiter mit Euch so gut zusammenzuarbeiten. Ein Dankeschön auch an alle Auszubildenden, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Der NMR- und der MS-Abteilung danke ich sehr für die sehr gute Zusammenarbeit, vor allem wenn die Zeit drängte konnte ich mich immer auf sie verlassen.

Ein Dankeschön auch an alle Betreuer des Praktikums „Instrumentelle Analytik“ für die gute Zusammenarbeit und die vielen netten Tage.

Ich danke allen meinen Freunden für ihre offenen Ohren und die Gewissheit, dass sie immer da waren, wenn man sie brauchte.

Meinen Eltern, Großeltern und meinem großen Bruder Karsten danke ich für ihre unermüdliche Unterstützung und das tiefe Vertrauen in mich, ohne die ich niemals so weit gekommen wäre.

Isa, ich danke Dir für deine Liebe, dein Vertrauen in mich, deine Geduld mit mir und die Zeit mit Dir.



<b>I</b>	<b><i>Inhaltsverzeichnis</i></b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>III</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>12</b>
<b>IV</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>15</b>
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>21</b>
1.1	Einteilung der Gattung <i>Allium</i>	21
1.1.1	Die phylogenetische Klassifizierung des Genus <i>Allium</i>	24
1.1.2	Untergattung <i>Melanocrommyum</i>	26
1.2	Inhaltsstoffe in Arten der Gattung <i>Allium</i>	28
1.2.1	Schwefelverbindungen	28
1.2.2	Cysteinsulfoxide	28
1.2.3	Flavonoide	30
1.2.4	Saponine	30
1.2.5	Fruktane	31
1.2.6	Wasser	32
1.2.7	Vitamine	32
1.2.8	$\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxide	33
1.3	Alliinase-Reaktion	33
1.3.1	primäre und sekundäre Aromakomponenten	35
1.4	Bildung von Arginin und die Funktion als pflanzlicher Stickstoffspeicher	38
1.4.1	Selen und seine Bedeutung für Menschen und Pflanzen	39
1.5	Pharmazeutische Relevanz der Gattung <i>Allium</i>	39
1.5.1	Anerkannte pharmazeutische Wirkungen der Gattung <i>Allium</i>	40
1.5.2	Volksmedizinische Verwendung von <i>Allium</i> -Arten in Zentralasien	41
1.6	<i>Marasmius alliaceus</i>	42
1.7	Die AllDat-Datenbank	43
1.8	HPLC-Methodik	43
1.9	Aminosäurendetektion mittels ortho-Phthaldialdehyd-Derivatisierung	44
1.10	Ziel der Arbeit	45

2. Materialien & Methoden	47
2.1 Pflanzenproben	47
2.1.1 Herstellung der Extrakte für die quantitative und qualitative Analytik	47
2.1.2 Herstellung von methanolischen Auszügen	47
2.1.3 Herstellung von Ethylacetat-Auszügen	48
2.2 Reagensienherstellung	48
2.2.1 Herstellung des Boratpuffers pH 9,5	48
2.2.2 Herstellung des Derivatisierungsreagens	48
2.2.3 Herstellung der 1 M Iodacetamid-Lösung	48
2.2.4 Herstellung der Pufferlösungen	49
2.2.4.1 Phosphatpuffer pH: 6,5 für die HPLC	49
2.2.4.2 50 mmol Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 für die HPLC-MS	49
2.3 OPA-Derivatisierung	49
2.4 HPLC-Einstellungen	50
2.4.1 HPLC-Gradient für die quantitative Analyse	50
2.4.2 Dosierschema für die quantitative und qualitative Analyse	51
2.4.3 Kalibrierung der HPLC-Säule mit einem (+)-Alliin-Standard	51
2.4.4 Präparative Trennung von OPA-Derivaten	53
2.5 MS-Einstellungen	54
2.5.1 MS Einstellungen bei HPLC-MS-Messungen zur qualitativen Analyse der OPA-derivatisierten Inhaltsstoffe	54
2.5.2 MS/MS Einstellungen zur Analyse von Aromakomponenten	55
2.5.3 HPLC-MS Einstellungen für die Trennung und Analyse von Aromakomponenten von <i>Allium stipitatum</i>	55

2.6 Synthesen	56
2.6.1 Synthese von Cysteinsulfoxidstandards	56
2.6.2 Synthese von Di-2-Pyridylthiosulfonat ( <b>Substanz 3a</b> )	57
2.7 Verwendete Reagensien	58
2.8 Verwendete Materialien	60
2.9 Verwendete Geräte	60
3. Ergebnisse	62
3.1 Analyse von OPA derivatisierten Inhaltsstoffen	62
3.1.1 Vorversuche	62
3.1.1.1 Isolierung von OPA derivatisierten (+)-Alliin	62
3.1.1.2 Strukturaufklärung von OPA-derivatisierten Sulfoxidstandards	63
3.1.2 <i>Allium stipitatum</i>	66
3.1.2.1 Isolierung des derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides...	66
3.1.2.2 Strukturaufklärung des derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides	66
3.1.3 Untergattung <i>Nectaroscordum</i>	71
3.1.3.1 Isolierung der derivatisierten Cystein-Derivate aus <i>Allium sicutum</i> und <i>Allium tripedale</i>	71
3.1.3.2 Strukturaufklärung der derivatisierten Cystein Derivate aus <i>Allium sicutum</i> und <i>Allium tripedale</i>	71
3.1.3.2.1 Strukturaufklärung von <b>Nectaros 1</b> ...	72
3.1.3.2.2 Strukturaufklärung von <b>Nectaros 2</b> ...	75
3.1.3.2.3 Strukturaufklärung von <b>Nectaros 3</b> ...	78
3.1.4 Strukturaufklärung von weiteren Cysteinsulfoxiden	81
3.1.4.1 Herstellung und Aufarbeitung eines <i>Allium suworowii</i> -Extraktes zur Strukturaufklärung von L-(+)-Marasmin	81
3.1.4.2 Aufarbeitung von <i>Allium oschaninii</i> -Extrakten zur Strukturaufklärung von $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin	83
3.1.4.3 Isolierung des OPA-derivatisierten $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin aus <i>Marasmius alliceus</i>	86

3.2 Analyse von flüchtigen Komponenten	88
3.2.1 Analyse von flüchtigen Komponenten aus <i>Allium stipitatum</i>	88
3.2.1.1 Identifizierung von <b>Substanz 1</b> ...	89
3.2.1.2 Identifizierung von <b>Substanz 2</b> ...	90
3.2.1.3 Identifizierung von <b>Substanz 3</b> ...	91
3.2.1.4 Identifizierung von <b>Substanz 4</b> ...	93
3.2.1.5 Identifizierung von <b>Substanz 5</b> ...	94
3.2.2 Analyse von flüchtigen Komponenten aus dem Subgenus <i>Nectaroscordum</i>	95
3.2.2.1 Identifizierung von <b>Substanz 6</b> ...	96
3.2.2.2 Identifizierung von <b>Substanz 7</b> ...	96
3.2.2.3 Identifizierung der <b>Substanzen 8</b> und <b>9</b> ...	98
3.3 Quantitative Untersuchungen der Pflanzen-Proben	99
3.3.1 Massenverluste von Extrakten	101
3.3.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide	103
3.3.2.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung <i>Melanocrommyum</i>	103
3.3.2.1.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Acanthoprason</i>	103
3.3.2.1.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Acmopetala</i>	105
3.3.2.1.3 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Compactoprason</i>	106
3.3.2.1.4 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Kaloprason</i>	107
3.3.2.1.5 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Megaloprason</i>	108
3.3.2.1.6 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Melanocrommyum</i>	109
3.3.2.1.7 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Procerallium</i>	110
3.3.2.1.8 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Pseudoprason</i>	111
3.3.2.1.9 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in den Sektionen <i>Asteroprason</i> , <i>Miniprason</i> , <i>Regeloprason</i> , <i>Stellata</i> und Sektion <i>Verticillatta</i>	112

3.3.2.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Untergattung <i>Cepa</i>	113
3.3.2.3 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung <i>Allium</i>	116
3.3.2.3.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Allium</i>	116
3.3.2.3.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Avulsea</i>	118
3.3.2.3.3 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Codonoprasum</i>	119
3.3.2.3.4 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion <i>Mediasia</i>	120
3.3.2.4 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung <i>Nectaroscordum</i>	121
3.3.2.5 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung <i>Reticulobulbosa</i>	122
3.3.2.5.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion <i>Campanulata</i>	122
3.3.2.5.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion <i>Scabriscapa</i>	123
3.3.2.6 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung <i>Polyprason</i>	124
3.3.2.6.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion <i>Falcatifolia</i>	124
3.3.2.6.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion <i>Oreiprason</i>	125
3.3.3 Betrachtung der Cysteinsulfoxidgehalte in weiteren Pflanzenteilen	126
3.3.3.1 <i>Melanocrommyum</i>	126
3.3.3.2 <i>Allium</i>	128
3.3.3.3 <i>Nectaroscordum</i>	129
3.3.3.4 <i>Reticulobulbosa</i>	129
3.3.3.5 <i>Polyprason</i>	130
3.3.4 Betrachtung der relativen Aminosäuregehalte in Proben der drei Untergattungen <i>Melanocrommyum</i> , <i>Cepa</i> und <i>Allium</i>	131
3.3.4.1 Betrachtung des relativen Anteils des L-Arginins an der Gesamtmasse der identifizierbaren Aminosäuren.	133
3.3.5 Sulfoxidgehalte in Proben von <i>Marasmius alliaceus</i>	134

4. Diskussion	135
4.1 Methodik	135
4.1.1. HPLC-Methode	135
4.1.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate	135
4.1.3 Ausreichende Trennung der zu untersuchenden Substanzen in der HPLC und der HPLC-MS	136
4.2 Beurteilung der Auswaage von Extrakten in Bezug auf die Einwaage des Probenmaterials	138
4.3 Diskussion der intrasubgenerischen Cysteinsulfoxidgehalte in den Zwiebelproben	139
4.3.1 Untergattung <i>Melanocrommyum</i>	139
4.3.1.1 Sektion <i>Acanthoprason</i>	139
4.3.1.2 Sektion <i>Acropetala</i>	142
4.3.1.3 Sektion <i>Compactoprason</i>	144
4.3.1.4 Sektion <i>Kaloprason</i>	145
4.3.1.5 Sektion <i>Megaloprason</i>	147
4.3.1.6 Sektion <i>Melanocrommyum</i>	149
4.3.1.9 Sektion <i>Procerallium</i>	150
4.3.1.7 Sektion <i>Pseudoprason</i>	153
4.3.1.8 Sektionen <i>Asteroprason</i> , <i>Miniprason</i> , <i>Regeloprason</i> , <i>Stellata</i> und <i>Verticillatta</i>	154
4.3.1.10 Fazit für die Untergattung <i>Melanocrommyum</i>	156
4.3.2 Untergattung <i>Cepa</i>	157
4.3.2.1 Fazit für die Untergattung <i>Cepa</i>	161
4.3.3 Untergattung <i>Allium</i>	162
4.3.3.1 Sektion <i>Allium</i>	162
4.3.3.2 Sektion <i>Avulsea</i>	166
4.3.3.3 Sektion <i>Codonoprasum</i>	168
4.3.3.4 Sektion <i>Mediasia</i>	169
4.3.3.5 Fazit für die Untergattung <i>Allium</i>	171



4.3.4 Untergattung <i>Nectaroscordum</i>	172
4.3.4.1 Sektion <i>Nectaroscordum</i>	172
4.3.4.2 Fazit für die Untergattung <i>Nectaroscordum</i>	174
4.3.5 Untergattung <i>Reticulobulbosa</i>	175
4.3.5.1 Sektion <i>Campanulata</i>	175
4.3.5.2 Sektion <i>Scabriscapa</i>	177
4.3.5.3 Fazit für die Untergattung <i>Reticulobulbosa</i>	178
4.3.6 Untergattung <i>Polyprason</i>	179
4.3.6.1 Sektion <i>Falcatifolia</i>	179
4.3.6.2 Sektion <i>Oreiprason</i>	180
4.3.6.3 Fazit für die Untergattung <i>Polyprason</i>	182
4.3.7 Gesamtfazit für die Analyse der Cysteinsulfoxidgehalte der untersuchten Untergattungen	182
4.4 Weitere Pflanzenteile der verschiedenen Untergattungen	183
4.5 Konzentrationen des L-Arginins	185
4.5.1 Konzentration des L-Arginins in verschiedenen Untergattungen	185
4.5.2 Konzentration des Arginins in verschiedenen Sektionen der Untergattung <i>Allium</i>	187
4.6 <sup>13</sup> C-Verschiebung bei dem OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)- Cysteinsulfoxid	189
4.7 Disulfoxide als primäre Metabolite aus dem S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid	191
4.8 Biogeneseweg des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides aus <i>Allium stipitatum</i>	192
4.9 Antituberkulotika und mögliche Angriffsorte für die Inhaltsstoffe aus <i>Allium stipitatum</i>	195
4.10 Möglicher Syntheseweg der identifizierten aromatischen Komponenten aus der Untergattung <i>Nectaroscordum</i>	198
4.11 Einschätzung der pharmazeutischen Wirksamkeit der Extrakte aus der Untergattung <i>Nectaroscordum</i>	199

4.12 Einschätzung der pharmazeutischen Wirksamkeit der Extrakte von <i>Allium suworowii</i>	199
4.13 Beurteilung der Proben von <i>Marasmius alliaceus</i>	200
5. Zusammenfassung und Ausblick	200
6. Literaturverzeichnis	206
7. Anhang	218
7.1 Liste der verwendeten Arten und Extrakte der Gattung <i>Allium</i>	218
7.2 Prozentualer Anteil der quantifizierbaren Substanzen an der Einwaage der Proben	230
7.3 Spektrenanhang	253
Publikationen	280
Lebenslauf	282

## II Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1: Einteilung der Gattung *Allium* in die Untergattungen
- Abb. 1.2: Strukturformeln bekannter Cysteinsulfoxide
- Abb. 1.3: Quercetin
- Abb. 1.4: Steroidsaponine, A: Spirostanoltyp, B: Furostanoltyp, C: Elburzensoid A aus Untergattung *Melanocrommyum*
- Abb. 1.5: vereinfachtes Schema der Synthese und des Transportes der Fruktane in *Allium*-Pflanzen
- Abb. 1.6: primäre Alliinasereaktion
- Abb. 1.7: „lachrymatory factor“
- Abb. 1.8: Aromakomponenten aus *Allium sativum*, ...
- Abb. 1.9: Aromakomponenten aus *Allium cepa*, ...
- Abb. 1.10: Bildung der Zwiebelane aus Thiosulfinaten
- Abb. 1.11: Isoliertes Dithiopyrrol aus *Melanocrommyum*-Arten
- Abb. 1.12: Synthese von Arginin aus Glutamat nach Slocum [2005]
- Abb. 1.13: Derivatisierungsreaktion mit ortho-Phthaldialdehyd
- Abb. 2.1: Kalibrationsgerade eines (+)-Alliin-Standards
- Abb. 2.2: Strukturformel von **Substanz 3a**
- Abb. 3.1: OPA-derivatisiertes Alliin (**A**), OPA-derivatisiertes (3-Butenyl)-Cysteinsulfoxid (**B**) und ihr Isoindolsystem (**C**)
- Abb. 3.2: Schema des Deuterium-Austausches.
- Abb. 3.3: Struktur des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides (**Substanz A**)
- Abb. 3.4: Korrelationen nachgewiesen mit HMBC-Messungen
- Abb. 3.5: Struktur von **Nectaros 1**
- Abb. 3.6: Struktur von **Nectaros 2**
- Abb. 3.7: Struktur von **Nectaros 3**
- Abb. 3.8: MS-Spektrum einer Fraktion von **Nectaros 3**, positive Ionisation, Direktinjektion
- Abb. 3.9: Struktur von OPA-(+)-**Marasmin**
- Abb. 3.10: Struktur von OPA- $\gamma$ -**Glutamyl-Isoalliin**
- Abb. 3.11: Struktur von OPA-(-)- $\gamma$ -**Glutamyl-Marasmin**
- Abb. 3.12: MS-Spektrum des Aroma-Extraktes aus *Allium stipitatum*-Proben, positive Ionisation, Direktinjektion
- Abb. 3.13: **Substanz 1**, *Allium stipitatum*
- Abb. 3.14: **Substanz 2**, *Allium stipitatum*
- Abb. 3.15: **Substanz 3**, *Allium stipitatum*
- Abb. 3.16: Fragmentierungsmuster von **Substanz 3** und **Substanz 3a**
- Abb. 3.17: **Substanz 3a**, Referenzsubstanz
- Abb. 3.18: **Substanz 4**, *Allium stipitatum*
- Abb. 3.19: **Substanz 5**, *Allium stipitatum*
- Abb. 3.20: MS-Spektrum des Aroma-Extraktes aus *Nectaroscordum*-Proben, positive Ionisation, Direktinjektion
- Abb. 3.21: **Substanz 6**, *Nectaroscordum*
- Abb. 3.22: Homoisoallicin, *Nectaroscordum*
- Abb. 3.23: **Substanz 7**, *Nectaroscordum*
- Abb. 3.24: Fragmentierungsmuster von **Substanz 7**
- Abb. 3.25: **Substanz 8** und **Substanz 9**, *Nectaroscordum*

## II Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.26: Retentionszeiten von identifizierten Substanzen

Abb. 3.27: Beispiel eines HPLC-Chromatogramms von Acc.No. 1086/2 Z *Allium stipitatum*, UV-Detektor: 334 nm

Abb. 3.28: relative Anteile der quantifizierbaren Aminosäuren in Proben der Untergattungen *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*

Abb. 3.29: relative Anteile von Arginin in Proben der *Allium*-Untergattungen *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*

Abb. 4.1: ausreichende Trennung von Alliin, Isoalliin, Tyrosin, Alanin und Propiin in HPLC/MS-Messungen, UV-Detektor: 334 nm

Abb. 4.2: XIC von 364 amu

Abb. 4.3: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Acanthoprason*:...

Abb. 4.4: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Acanthoprason*:...

Abb. 4.5: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Acmopetala*: ...

Abb. 4.6: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Acmopetala*:...

Abb. 4.7: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben von *Allium macleanii* (**A**); Sektion *Compactoprason*

Abb. 4.8: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben von *Allium macleanii* (**A**); Sektion *Compactoprason*

Abb. 4.9: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Kaloprason*:...

Abb. 4.10: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Kaloprason*:...

Abb. 4.11: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Megaloprason*:...

Abb. 4.12: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Megaloprason*:...

Abb. 4.13: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Melanocrommyum*:...

Abb. 4.14: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Melanocrommyum*:...

Abb. 4.15: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Procerallium*:...

Abb. 4.16: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Procerallium*:...

Abb. 4.17: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Pseudoprason*:...

Abb. 4.18: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Pseudoprason*:...

Abb. 4.19: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata*, *Verticillata*:...

Abb. 4.20: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata*, *Verticillata*:...

Abb. 4.21: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Cepa*:...

Abb. 4.22: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektionen *Cepa* und *Annuloprason*:...

Abb. 4.23: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Cepa*:...

Abb. 4.24: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben von *Allium oschaninii* (**A**); Sektion *Cepa*

Abb. 4.25: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektionen *Cepa* und *Annuloprason*:

Abb. 4.26: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*:...

Abb. 4.27: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*:...

Abb. 4.28: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*:...

Abb. 4.29: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*:...

Abb. 4.30: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Avulsea*:...

Abb. 4.31: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Avulsea*:...

Abb. 4.32: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Codonoprasum*:...

Abb. 4.33: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Codonoprasum*:...

Abb. 4.34: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben von *Allium turkestanicum* (**A**); Sektion *Mediasia*

Abb. 4.35: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben von *Allium turkestanicum* (**A**); Sektion *Mediasia*

Abb. 4.36: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Nectaroscordum*:...

- Abb. 4.37: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Nectaroscordum*:...
- Abb. 4.38: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Campanulata*:...
- Abb. 4.39: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Campanulata*:...
- Abb. 4.40: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Scabriscapa*:...
- Abb. 4.41: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten:...
- Abb. 4.42: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Falcatifolia*:...
- Abb. 4.43: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Falcatifolia*:...
- Abb. 4.44: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Oreiprason*:...
- Abb. 4.45: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Oreiprason*:...
- Abb. 4.46: relative Anteile der Glutaminsäure in Proben von *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*
- Abb. 4.47: Strukturformeln von Citrullin und Ornithin
- Abb. 4.48: relative Anteile von Arginin in Proben der *Allium*-Sektionen *Allium*, *Avulsea* und *Codonoprasum*
- Abb. 4.49: Struktur des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides
- Abb. 4.50: 3D-Strukturen der möglichen Konformere vom OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid
- Abb. 4.51: möglicher Biogeneseweg des Isoalliins nach Lancaster et al. [1989b]
- Abb. 4.52: Nicotinsäure
- Abb. 4.53: Schema der Biogenese von Nicotinsäure nach Del Rio-Estrada und Patino [1962] und Beadle et al. [1947]
- Abb. 4.54: möglicher Biogeneseweg des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides
- Abb. 4.55: Antituberkulotika
- Abb. 4.56: Picolinsäure
- Abb. 4.57: Rückbildung der Pyridyl-Sulfensäure
- Abb. 4.58: Bildung des Marasmin

## III Tabellenverzeichnis

- Tab. 1.1 Einteilung der Gattung *Allium* nach Friesen et al. [2006]
- Tab. 1.2 Einteilung der Untergattung *Melanocrommyum* nach Fritsch et al. [2010]
- Tab. 2.1: Einwaagen an Phosphat für den Phosphatpuffer
- Tab. 2.2: verwendeter Gradient von Jedelská [2007]
- Tab. 2.3: verwendeter Gradient in der Arbeit
- Tab. 2.4: verwendeter Gradient für die Kalibriergerade
- Tab. 2.5: HPLC-Gradient für die präparative OPA-Derivatentrennung aus *A. stipitatum*
- Tab. 2.6: HPLC-Gradient für die präparative Trennung von OPA-Derivaten aus der Untergattung *Nectaroscordum*
- Tab. 2.7: MS-Konfiguration für die qualitative Analyse
- Tab. 2.8: MS-Konfiguration für die Aroma-Analyse
- Tab. 2.9: HPLC-MS-Gradient für die Trennung der Aromakomponenten von *Allium stipitatum*
- Tab. 2.10: hergestellte Cysteinsulfoxidstandards
- Tab. 2.11: verwendete Reagensien bei der Synthese von **Substanz 3a**
- Tab. 2.12: verwendete Reagensien
- Tab. 2.13: verwendete Materialien
- Tab. 2.14: verwendete Geräte
- Tab. 3.1: NMR-Daten des OPA-Restes bei den derivatisierten Sulfoxidstandards (+)-Alliin und 3-Butenyl-Cysteinsulfoxid; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.2: NMR-Daten des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides (**Substanz A**); chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.3: wichtige IR-Banden des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]
- Tab. 3.4: HPLC-Retentionszeiten von Nectaros 1 und Butenyl-Cysteinsulfoxidstandards
- Tab. 3.5: HPLC-Retentionszeiten der neu identifizierten Cysteinsulfoxide in *Nectaroscordum*-Arten
- Tab. 3.6: NMR-Daten von **Nectaros 1**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.7: wichtige IR-Banden von **Nectaros 1**; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]
- Tab. 3.8: NMR-Daten von **Nectaros 2**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.9: wichtige IR-Banden von **Nectaros 2**; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]
- Tab. 3.10: NMR-Daten von **Nectaros 3**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.11: wichtige IR-Banden von **Nectaros 3**; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]
- Tab. 3.12: HPLC-Gradient für die Trennung des (+)-**Marasmin**
- Tab. 3.13: NMR-Daten vom OPA-derivatisierten (+)-**Marasmin**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.14: NMR-Daten vom OPA-derivatisierten  $\gamma$ -**Glutamyl-Isoalliin**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.15: NMR-Daten vom OPA-derivatisierten (-)- $\gamma$ -**Glutamyl-Marasmin**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.16: Retentionszeiten der fünf Substanzen aus *Allium stipitatum*
- Tab. 3.17: NMR-Daten von **Substanz 3** und **Substanz 3a**; chemische Verschiebungen in ppm
- Tab. 3.18: Extraktausbeuten in Bezug auf die Einwaage des Frischmaterials
- Tab. 3.19: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Acanthoprason*

### III Tabellenverzeichnis

- Tab. 3.20: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Acropetala*
- Tab. 3.21: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben von *Allium macleanii*
- Tab. 3.22: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Kaloprason*
- Tab. 3.23: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Megaloprason*
- Tab. 3.24: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Melanocrommyum*
- Tab. 3.25: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Procerallium*
- Tab. 3.26: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Pseudoprason*
- Tab. 3.27: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata* und *Verticillatta*
- Tab. 3.28: verschiedene Arten der Untergattung *Cepa*
- Tab. 3.29: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Untergattung *Cepa*
- Tab. 3.30: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Allium*
- Tab. 3.31: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Avulsea*
- Tab. 3.32: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Codonoprasum*
- Tab. 3.33: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Mediasia*
- Tab. 3.34: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Nectaroscordum*
- Tab. 3.35: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Campanulata*
- Tab. 3.36: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Scabriscapa*
- Tab. 3.37: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Falcatifolia*
- Tab. 3.38: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Oreiprason*
- Tab. 3.39: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Pflanzenteilproben der Untergattung *Melanocrommyum*
- Tab. 3.40: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Pflanzenteilproben der Untergattung *Allium*
- Tab. 3.41: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in einer Blattprobe der Untergattung *Nectaroscordum*
- Tab. 3.42: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Pflanzenteilproben der Untergattung *Reticulobulbosa*

### III Tabellenverzeichnis

- Tab. 3.43: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in einer Blattprobe aus der Untergattung *Polyprason*
- Tab. 3.44: relative Anteile der identifizierten Aminosäuren in *Melanocrommyum*-, *Cepa*- und *Allium*-Proben
- Tab. 3.45: Test auf signifikanten Unterschied in den Arginingehalten der verschiedenen Untergattungen
- Tab. 3.46: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in *Marasmius alliaceus*-Proben
- Tab. 4.1: HPLC-Wiederfindungsraten von einem (+)-Alliinstandard
- Tab. 4.2: Test auf signifikanten Unterschied in den Glutaminsäuregehalten der verschiedenen Untergattungen
- Tab. 4.3: relative Anteile von Arginin in verschiedenen Sektionen der Untergattung *Allium*
- Tab. 4.4: Test auf signifikanten Unterschied in den Arginingehalten der verschiedenen Allium-Sektionen
- Tab. 4.5: chemische Verschiebungen innerhalb des Pyridinringes beim N-Oxid (Nicholas) und 2,2'-(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin (Kusterer)
- Tab. 4.6: chemische Verschiebungen innerhalb des Pyridinringes des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides (Kusterer)
- Tab. 7.1: Arten und Extrakte, die im Zeitraum von 2002-2009 gesammelt und extrahiert worden sind
- Tab. 7.2: prozentualer Anteil der quantifizierbaren Substanzen an der Einwaage der Proben



## IV Abkürzungsverzeichnis

A	Alliin
A.	<i>Allium</i>
Abb.	Abbildung
Acc.No.	Accessions-Nummer
aff.	affines (Ähnlichkeit mit)
Ala	Alanin
amu	atomic mass unit
Arg	Arginin
AllDat	<i>Allium</i> -Datenbank
AS	Aminosäure
Asn	Asparagin
Asp	Aspartat
AUC	area under the curve
Blä	Blätter
Blü	Blüten
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration

#### IV Abkürzungsverzeichnis

ca.	circa
cAMP	cyclisches Adenosin-Monophosphat
cf.	collectio formarum
cm	Zentimeter
CoA	Coenzym A
COSY	correlated spectroscopy
cps	counts per second
CSO	Cysteinsulfoxid
$\delta$	Deformationsschwingung
DC	Dünnschichtchromatographie
DGHIA	Desoxo- $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin
DNS	Desoxyribonukleinsäure
ec	end capped
ee	Enantiomerenüberschuß
EMRSA	epidemisch Methicillin-resistente <i>Staphylococcus aureus</i> -Stämme
ESI	Elektrospray-Ionisation
et al.	Et Al.ia (und weitere)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm

#### IV Abkürzungsverzeichnis

GIA	$\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin
GHIA	$\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin
GM	$\gamma$ -Glutamyl-Marasmin
Gln	Glutamin
Glu	Glutamat
GPC	$\gamma$ -Glutamyl-(X-Propenyl)-S-Cysteinsulfoxid
GQA	Gesamtmenge quantifizierbarer Aminosäuren
HIA	Homoisoalliin
His	Histidin
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HMG	3-Hydroxy-3-Methylglutaryl
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HPLC	high-performance liquid chromatography, Hochleistungs Flüssig-chromatographie
HR	high resolution (hochauflösend)
H <sub>2</sub> O	Wasser
Hz	Hertz
IA	Isoalliin
IAA	Iodoacetamid

#### IV Abkürzungsverzeichnis

IPK	Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung
ITS	interne Transkriptions-Spacer
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Liter
LDL	low density lipoprotein
Lsg.	Lösung
Ma	Marasmin
MAC	<i>Mycobacterium avium</i> complex
max	maximal
Me	Methiin
Mela	<i>Melanocrommyum</i>
MIK	minimale inhibitorische Konzentration
min	Minuten
mL	Milliliter
µg	Mikrogramm
µL	Mikroliter
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
nm	Nanometer
nmol	Nanomol

#### IV Abkürzungsverzeichnis

NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
no.	Nummer
OPA	ortho-Phthaldialdehyd
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
P	Propiin
p.a.	pro analysi
pmol	Picomol
ppm	parts per million
Pyri-CSO	S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid
Pyrro-CSO	S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid
RFLP	Restriktionsfragmentlängenpolymorphismus
RNS	Ribonukleinsäure
RP	reversed phase
RT	Retentionszeit
s	Sekunde
sect.	Sektion
Ser	Serin
SD	standard deviation, Standardabweichung
St	Stängel

#### IV Abkürzungsverzeichnis

subg.	Untergattung
t	Zeit
T	getrocknete Blüten
Tab.	Tabelle
TAX	taxonomische Nummer
TEAB	Tertraethylammoniumbromid
Thr	Threonin
TOF	time of flight
Tyr	Tyrosin
UV	Ultraviolett
ü. NN	über Normalnull
$\nu$	Valenzschwingung
Val	Valin
VIS	Visueller Spektralbereich
XIC	extract ion count
Z	Zwiebel
z.B.	zum Beispiel
%	Prozent
°C	Grad Celsius

## 1. Einleitung

### 1.1 Einteilung der Gattung *Allium*

Die Gattung *Allium* umfasst mehr als 750 Arten. Die Einteilung und Kategorisierung der Arten erfolgt hauptsächlich in Untergattungen und Sektionen. Diese ist durch neue Erkenntnisse immer wieder Änderungen unterworfen. In der vorliegenden Arbeit wird sich in Bezug auf die gesamte Gattung *Allium* auf die Kategorisierung von Friesen et al. [2006] bezogen. Diese wurde anhand von phylogenetischen Übereinstimmungen in den ITS-Regionen von Nukleolar Ribosomaler DNS aufgestellt. Die Einteilung der Gattung *Allium* erfolgt in 15 Untergattungen, die wiederum in 63 Sektionen unterteilt sind. Von den mit (\*) gekennzeichneten Sektionen wurden in dieser Arbeit Proben analysiert.

#### Gattung *Allium*

##### Untergattung *Cepa*

- sect. *Cepa* (\*)
- sect. *Schoenoprasum*
- sect. *Sacculiferum*
- sect. *Annuloprason* (\*)
- sect. *Condensatum*

##### Untergattung *Reticulatobulbosa*

- sect. *Campanulata* (\*)
- sect. *Nigrimontana*
- sect. *Scabriscapa* (\*)
- sect. *Reticulatobulbosa*
- sect. *Daghestanica*
- sect. *Sikkimensia*

##### Untergattung *Polyprason*

- sect. *Falcatifolia* (\*)
- sect. *Oreiprason* (\*)
- sect. *Scorodon* s. str.

### Untergattung *Allium*

- sect. *Mediasia* (\*)
- sect. *Crystallina*
- sect. *Costulatae*
- sect. *Brevidentia*
- sect. *Allium* (\*)
- sect. *Avulsea* (\*)
- sect. *Minuta*
- sect. *Brevispatha*
- sect. *Kopetdagia*
- sect. *Codonoprasum* (\*)
- sect. *A. haneltii*
- sect. *Caerulea*

### Untergattung *Rhizirideum*

- sect. *Caespitosoprason*
- sect. *Tenuissima*
- sect. *Rhizirideum*
- sect. *Eduardia*

### Untergattung *Cyathophora*

- sect. *Coleoblastus*
- sect. *Cyathophora*
- sect. *Miluta*

### Untergattung *Butomissa*

- sect. *Austromontana*
- sect. *Butomissa*

### Untergattung *Melanocrommyum* nach Friesen et al. [2006]

- sect. *Kaloprason* (\*)
- sect. *Pseudoprason* (\*)
- sect. *Melanocrommyum* (\*)
- sect. *Acanthoprason* (\*)
- sect. *Regeloprason* (\*)
- sect. *Brevicaule*



## 1. Einleitung

- sect. *Miniprason* (\*)
- sect. *Megaloprason* (\*)
- sect. *Popovia*
- sect. *Aroidea*
- sect. *Acmopetala* (\*)
- sect. *Compactoprason* (\*)
- sect. *Verticillata* (\*)

### Untergattung *Porphyroprason*

- sect. *Porphyroprason*

### Untergattung *Vvedenskya*

- sect. *Vvedenskya*

### Untergattung *Anguinum*

- sect. *Anguinum*

### Untergattung *Caloscordum*

- sect. *Caloscordum*

### Untergattung *Ameralium*

- sect. *Narkissoprason*
- sect. *Briseis*
- sect. *Arctoprason*
- sect. *Molium*
- sect. *Bromatorrhiza*
- sect. *Lophioprason*
- sect. *Rhopetoprason*
- sect. *Caulorhizideum*

### Untergattung *Microscordum*

- sect. *Microscordum*

### Untergattung *Nectaroscordum*

- sect. *Nectaroscordum* (\*)

Tab. 1.1 Einteilung der Gattung *Allium* nach Friesen et al. [2006]

### **1.1.1 Die phylogenetische Klassifizierung des Genus *Allium***

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Einordnung der Untergattungen und Arten der Gattung *Allium* basiert auf der Arbeit von Friesen et al. [2006]. Diese Arbeit benutzte Ähnlichkeiten von ribosomalen ITS-DNS Sequenzen als Kategorisierungsmerkmale.

Diese phylogenetische Einordnung von verschiedenen Arten einer Gattung ist vergleichsweise jung. Die übliche Kategorisierung von Arten wurde aufgrund von morphologischen Merkmalen betrieben. Diese Klassifizierung wird infragenerische Klassifizierung genannt.

Eine der ersten infragenerischen Klassifizierungen von *Allium*-Arten wurde von Linnaeus (1753) erstellt. Diese umfasste allerdings erst 30 verschiedene Arten in 3 unterschiedlichen Allianzen. Im 19. Jahrhundert wurden zwei bedeutende taxonomische Klassifizierungen von Don (1832) und Regel (1875) verfasst. Eine der größten Klassifizierungen wurde von Hanelt [1994] durchgeführt. Diese Klassifizierung teilte die Gattung *Allium* in 6 Untergattungen, 50 Sektionen/ Untersektionen und mehr als 600-700 Arten ein.

Eine der ersten phylogenetischen Klassifizierungen des Genus *Allium* wurde durch Linne von Berg et al. [1996] erarbeitet. In dieser Arbeit wurden die Arten anhand des DNS-RFLP's von Chloroplasten klassifiziert. Dieser Restriktionsfragmentlängenpolymorphismus der DNS ist ein gebräuchlicher Marker in der Genkartierung. Dem gegenüber steht die ITS-Methode (interne Transkriptions-Spacer). ITS sind nicht-funktionale Bereiche in der *nr*DNS. Sie unterteilen einen Strang, der für 3 Ribosome codiert. Die ITS werden sehr stark vervielfältigt und können zur Phylogenese verwendet werden. Die ITS-Methode wurde in der Arbeit von Friesen et al. [2006] verwendet.

In der Arbeit von Friesen et al. wurden 195 repräsentative *Allium*-Arten untersucht. Zur Differenzierung der Analyse wurden Arten der Gattungen *Nothoscordum*, *Upheion*, *Dichelostemma* und *Tulbaghia* zur Untersuchung hinzugezogen. In dieser Arbeit wurden die *Allium*-Arten in 15 verschiedene Untergattungen und 63 Sektionen eingeteilt. Im Vergleich zu früheren Einteilungen der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts fällt besonders die neue Einteilung der *Cepa*-Arten auf. Diese Arten zählten sonst zu der Untergattung *Rhizirideum*. Nach der neuen Klassifizierung sind diese Arten nun in einer eigenen Untergattung *Cepa* eingeordnet.

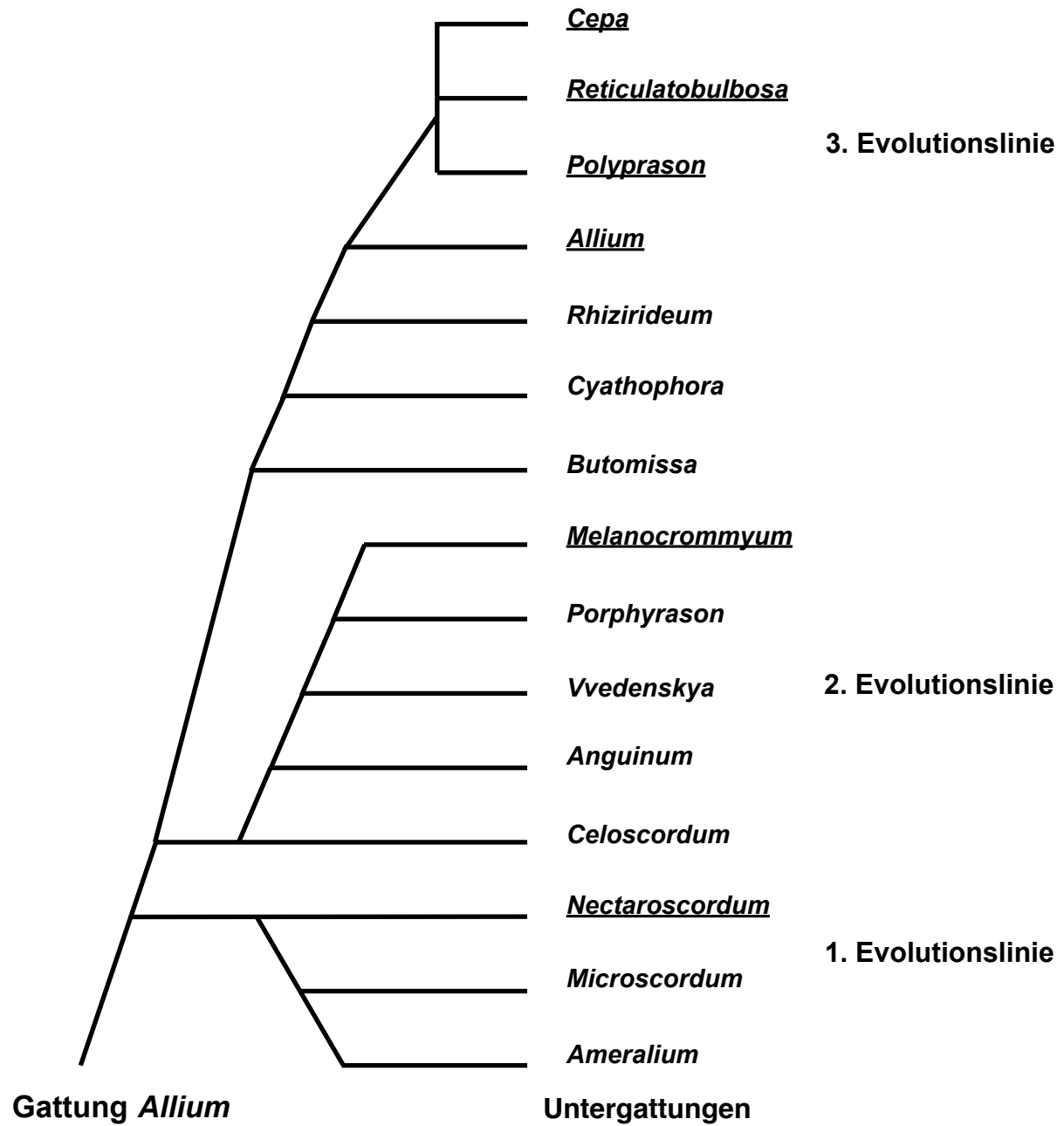


Abb. 1.1: Einteilung der Gattung *Allium* in die Untergattungen; von den unterstrichenen Untergattungen wurden Proben ausgewertet

### **1.1.2 Untergattung *Melanocrommyum***

Für die Untergattung *Melanocrommyum* wurde von Fritsch et al. [2010] eine detaillierte ITS-Analyse durchgeführt. Diese zeigt eine deutlichere Unterscheidung zwischen den in dieser Analyse verwendeten 160 Arten. Die vorherige Aufteilung der Untergattung in 13 Sektionen (siehe Tab. 1.1) wurde erheblich erweitert. Nach der neuen Einteilung ist die Untergattung *Melanocrommyum* in 20 Sektionen und 22 Untersektionen aufgeteilt. Bei den Sektionen *Acanthoprason* und *Melanocrommyum* erfolgte die weitere Aufteilung nur auf dem Status von Allianzen. In der nachfolgenden Tabelle sind nur Untersektionen aufgeführt, von denen Proben untersucht worden waren.

Sektion *Longibidentata*

Sektion *Decipientia*

Sektion *Regeloprason*

Sektion *Melanocrommyum* (\*)

*Allium bisotunense*-Allianz

Sektion *Acanthoprason* (\*)

*Allium akaka*-Allianz(\*)

*Allium austroiranicum*-Allianz (\*)

*Allium derderianum*-Allianz (\*)

*Allium haemanthoides*-Allianz (\*)

*Allium materculae*-Allianz (\*)

*Allium ubipetrense*-Allianz (\*)

Sektion *Pseudoprason*

Sektion *Asteroprason* (\*)

Subsektion *Asteroprason*(\*)

Sektion *Stellata* (\*)

Sektion *Megaloprason* (\*)

Subsektion *Spiralitunica* (\*)

Sektion *Miniprason* (\*)

Sektion *Acmodetala* (\*)

Subsektion *Durovaginata* (\*)

Subsektion *Inornatae* (\*)

Subsektion *Pharmakoprason* (\*)

Sektion *Verticillata*

## 1. Einleitung

Sektion *Compactoprason* (\*)

Subsektion *Erectopetala* (\*)

Sektion *Procerallium* (\*)

Subsektion *Elatae* (\*)

Subsektion *Costatae* (\*)

Sektion *Aroidea*

Sektion *Acaule*

Sektion *Popovia*

Sektion *Thaumasioprason*

Sektion *Kaloprason* (\*)

Subsektion *Lugilifolia* (\*)

Sektion *Brevicaule*

Tab 1.2: Untergattung *Melanocrommyum* nach Fritsch et al. [2010]

## **1.2 Inhaltsstoffe in Arten der Gattung *Allium***

Die große Bedeutung der Gattung *Allium* beruht auf der Vielzahl ihrer Inhaltsstoffe.

Hier sind zum einen Schwefelverbindungen wie die Cysteinsulfoxide und die korrespondierenden  $\gamma$ -Glutamylpeptide [Mütsch-Eckner et al. 1992] zu nennen. Einen hohen Stellenwert hat auch das Enzym Alliinase, das die Cysteinsulfoxide umsetzt. Daneben kommen noch Polyfruktane [Koch und Keusgen 1998], Saponine, Flavonoide und Lectine [Smeets et al. 1997a,b,c] vor. Eine interessante Gruppe sind die Selenocysteinsulfoxide, die bei hohen Selenkonzentrationen von *Allium*-Arten gebildet werden können [Block 1992].

### **1.2.1 Schwefelverbindungen**

Eine Gruppe, der besondere Aufmerksamkeit in dieser Arbeit gewidmet wurde, ist die Gruppe der Schwefelverbindungen. Hier sind die Cysteinsulfoxide und ihre  $\gamma$ -Glutamylpeptide zu nennen. Die Cysteinsulfoxide werden durch die Alliinase-Reaktion und Folgereaktionen zu einer Vielzahl von Primär- und Sekundärmetaboliten umgesetzt. Diese Primär- und Sekundärmetabolite sind die Hauptkomponenten der *Allium*-Aromen und besitzen verschiedenste pharmazeutische Wirkungen. Insgesamt besitzen die Schwefelkomponenten an der Trockenmasse der Zwiebel einen Anteil von ca. 1-5% [Block 1992].

### **1.2.2 Cysteinsulfoxide**

Die Cysteinsulfoxide sind die wichtigsten Vertreter der Schwefelverbindungen. Wie der Name schon besagt, leiten sich die Cysteinsulfoxide von der Aminosäure Cystein ab. Diese ist am Schwefel oxidiert. In Arten der Gattung *Allium* konnten bis jetzt nur (+)-S-oxidierte Cysteinsulfoxide nachgewiesen werden. Die verschiedenen Cysteinsulfoxide unterscheiden sich in der Art des Restes, der am oxidierten Schwefel gebunden ist. Die bekanntesten Vertreter der Cysteinsulfoxide sind (+)-S-(Methyl)-L-Cysteinsulfoxid (Methiin), (+)-S-(Propyl)-L-Cysteinsulfoxid (Propiin), (+)-S-(1-Propenyl)-L-Cysteinsulfoxid (Isoalliin) und (+)-S-(2-Propenyl)-L-Cysteinsulfoxid (Alliin) [Fritsch und Keusgen 2006].

Neben diesen bekannten Cysteinsulfoxiden ist in den letzten 10 Jahren die Struktur von einer Vielzahl von weiteren Cysteinsulfoxiden in *Allium*-Arten oder Arten von verwandten Gattungen aufgeklärt worden.

Zu nennen sind hier das (+)-S-(Ethyl)-L-Cysteinsulfoxid (Ethiin) [Kubec et al. 2000], (+)-S-(Methylthiomethyl)-L-Cysteinsulfoxid (Marasmin) [Kubec et al. 2002a], (+)-S-(Butyl-L-

## 1. Einleitung

Cysteinsulfoxid (Butiin) [Kubec et al. 2002c], (R<sub>C</sub>R<sub>S</sub>)-S-(Benzyl)-L-Cysteinsulfoxid (Petiveriin A), (R<sub>C</sub>S<sub>S</sub>)-S-(Benzyl)-L-Cysteinsulfoxid (Petiveriin B) [Kubec und Musah 2001] und das (+)-S-(3-Pentenyl)-L-Cysteinsulfoxid [Dini et al. 2008]. Daneben wurde noch das (R)-S-(2-hydroxyethyl)cysteinsulfoxid identifiziert [Kubec et al. 2002b]. In unserer Arbeitsgruppe wurde das (+)-S-(3-Pyrrolyl)-L-Cysteinsulfoxid aus Zwiebeln von *Allium rosenorum* isoliert und auch in weiteren *Melanocrommyum*-Arten nachgewiesen [Jedelská et al. 2008].

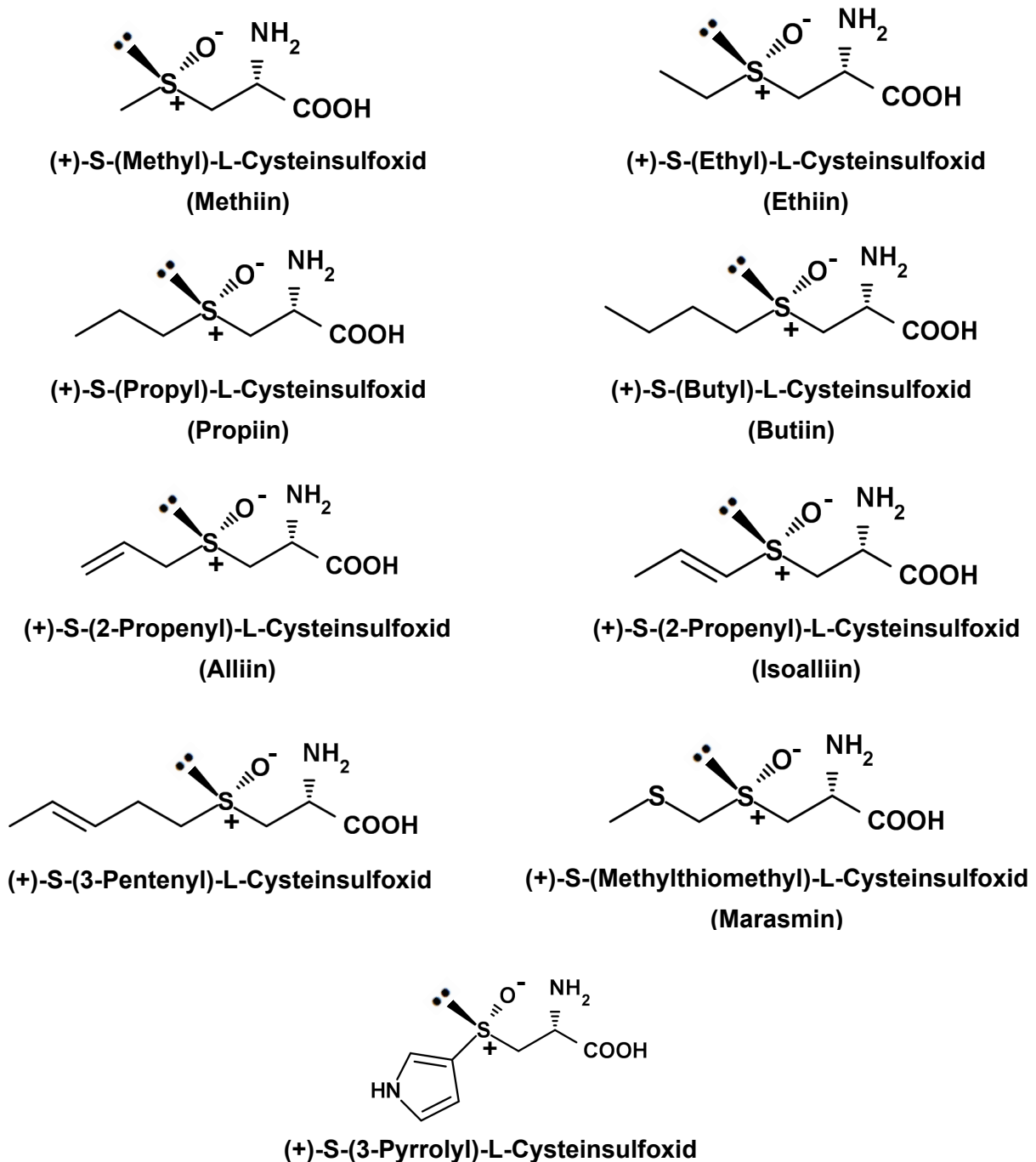


Abb. 1.2: Strukturformeln bekannter Cysteinsulfoxide

### 1.2.3 Flavonoide

Flavonoide sind wichtige Inhaltsstoffe in Arten der Gattung *Allium*. Die gefundenen antioxidativen Eigenschaften von *Allium*-Arten lassen sich nicht nur durch die Schwefelverbindungen erklären. Bei diesen Eigenschaften spielen auch die Flavonoide eine große Rolle [Sellappan und Akoh 2002]. Das wichtigste Hauptflavonoid in *Allium*-Arten ist das Quercetin, das meistens als 4'-O-Glykosid oder als 3',4'-O-Diglykosid vorkommt [Brandwein 1965]. Daneben gibt es aber noch weitere Quercetinderivate, die ein anderes Glykosilierungsmuster aufweisen. Diese liegen nur in Konzentrationen von 5-10% im Vergleich zu den Hauptquercetinderivaten vor [Bonaccorsi et al. 2005]. Zu nennen sind hier z.B. das Isoquercetin, das Isorhamnetin 4'-glykosid oder das Isorhamnetin 3,4'-diglykosid.

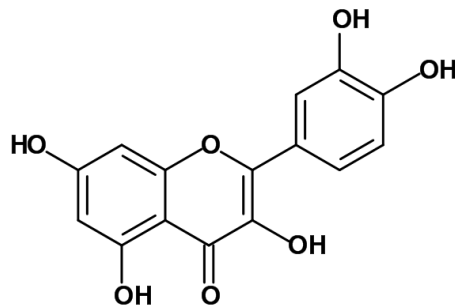


Abb. 1.3: Quercetin

### 1.2.4 Saponine

Die vorherrschenden Saponintypen bei *Liliaceae* und *Alliaceae*-Arten sind der Spirostanol- und der Furostanoltyp. Saponine konnten sowohl im Knoblauch [Matsuura 2001] als auch in der Küchenzwiebel [Koch und Lawson 1996] nachgewiesen werden. Im Knoblauch sind sie in einer Konzentration von 0,3-1,1%, bezogen auf das Trockengewicht in Zwiebeln enthalten. Die Knoblauchsaponine haben zahlreiche nachgewiesene Wirkungen. Zum einen wirken sie zytotoxisch, zum anderen auch fungizid und cholesterinsenkend.



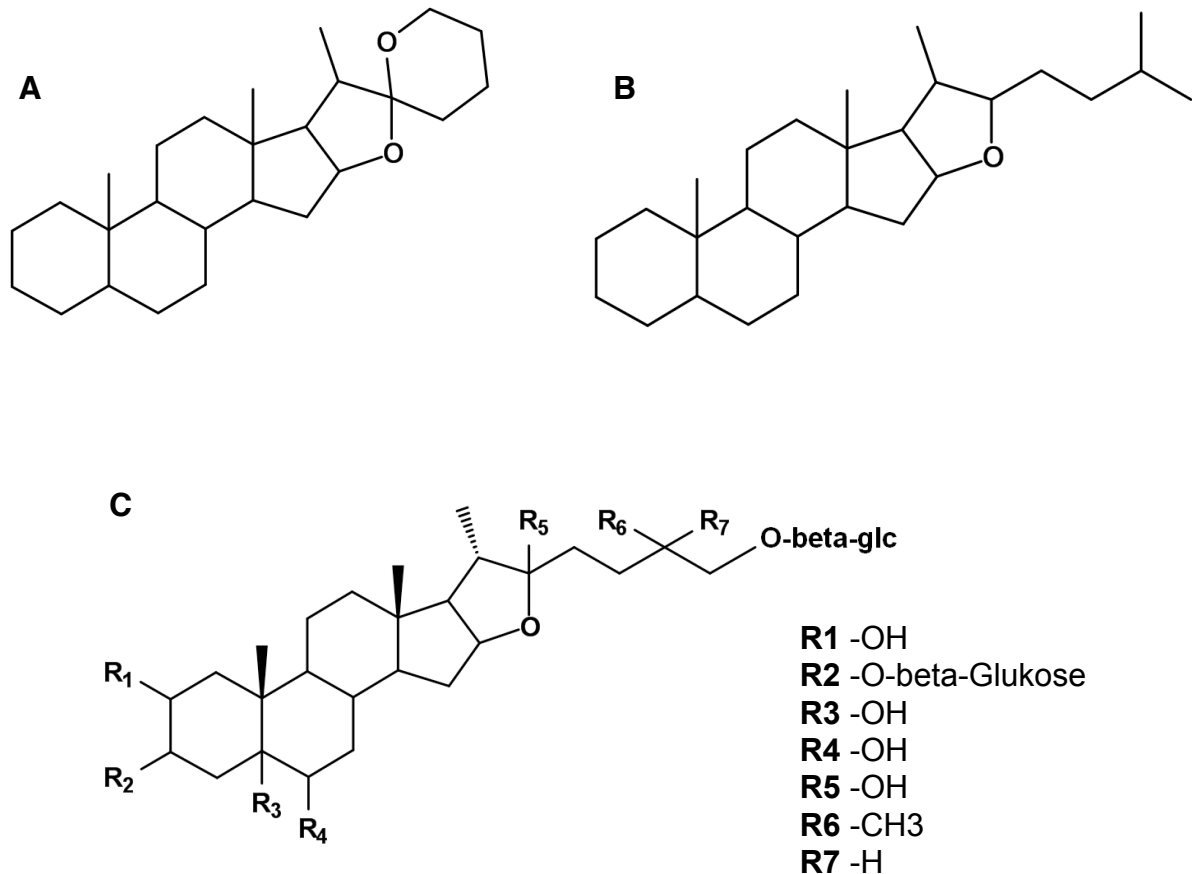


Abb. 1.4: Steroidsaponine, **A**: Spirostanoltyp, **B**: Furostanoltyp,  
**C**: Elburzensoid A aus Untergattung *Melanocrommyum*

### 1.2.5 Fruktane

Im Gegensatz zu anderen Pflanzen, die Stärke als Speicherform von Kohlenhydraten bilden, besitzen Zwiebeln von *Allium cepa* und *Allium sativum* keine Stärke. Die Speicherform von Kohlenhydraten in Zwiebeln der Gattung *Allium* sind Fruktane (77% der Trockenmasse bei Knoblauch). Die Fruktane sind Polyglykoside, die sich von Art zu Art im Polymerisierungsgrad unterscheiden. In der Küchenzwiebel liegt dieser bei 10-15 Einheiten [Rutherford und Whittle 1982]. Bei Knoblauch ist der Polymerisierungsgrad bedeutend höher und liegt bei bis zu 60 Zuckereinheiten [Koch und Lawson 1996].

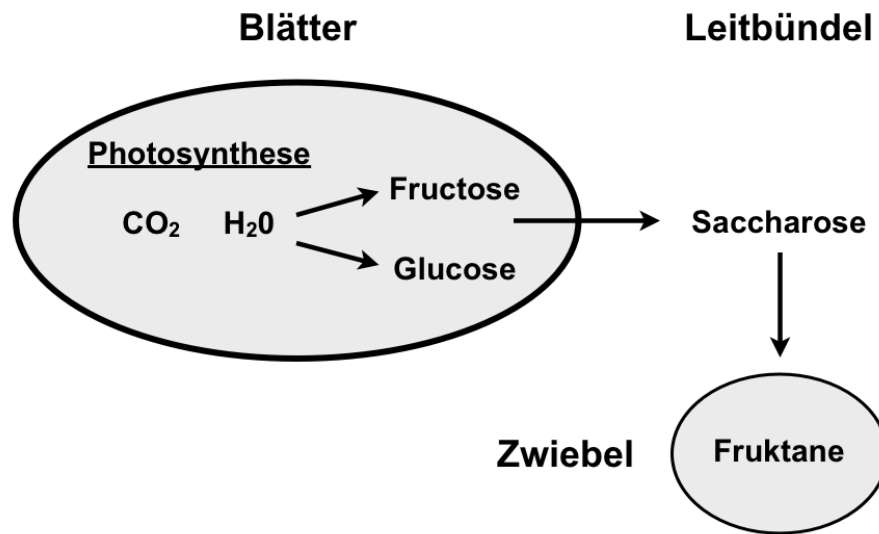


Abb. 1.5: vereinfachtes Schema der Synthese und des Transportes der Fruktane in *Allium*-Pflanzen

Die Fruktane spielen eine wichtige Rolle bei der Aromabildung und dem leicht süßen Geschmack von manchen Arten. In der Analytik spielen sie eine mögliche Rolle bei der erhöhten Alterung von Säulen bei OPA-derivatisierten Zwiebelextrakten.

### 1.2.6 Wasser

Ein nicht zu unterschätzender Inhaltsstoff von Zwiebeln ist das Wasser. Der Wassergehalt von frischen Küchenzwiebeln liegt zwischen 88-95%. Durch unterschiedliche Orte der Sammlung, der Art des Transportes, der Lagerung und Verarbeitung kann der Wassergehalt zwischen Proben schwanken, wodurch quantitative Aussagen einer gründlichen Prüfung unterzogen werden müssen.

### 1.2.7 Vitamine

In *Allium*-Arten sind außerdem eine Vielzahl an Vitaminen enthalten [Breu 1996].

Hierzu zählen Ascorbinsäure, Biotin, Folsäure, Nicotinsäure, Pantothensäure, Vitamin B1, B2 und Vitamin B6.

### 1.2.8 $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxide

Die  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxide spielen eine interessante Rolle im Schwefelstoffwechsel von Pflanzen. Für viele Cysteinsulfoxide sind die korrespondierenden  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxide nachgewiesen worden. Lange Zeit war ihre Funktion unklar. Früher wurden sie nur als Speicherformen von Stickstoff und Schwefel für Pflanzen gesehen [Kasai und Larson 1980]. Erste Versuche mit markierten Schwefel zur Klärung von Biosynthesewegen in Zwiebeln führten zu den Ergebnissen, dass die markierten Schwefelatome sowohl in den Cysteinsulfoxiden, den primären und sekundären Aromastoffen und ebenso in den  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxiden enthalten waren [Granroth 1970]. Die Erkenntnisse von Lancaster et al. [1989b] zeigten, dass markiertes Sulfat zuerst in Glutathion und  $\gamma$ -Glutamyl-Peptiden eingebaut wurde und erst mit einem deutlichen zeitlichen Abstand auch in Cysteinsulfoxiden auftrat. Dies bewies, dass die  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxide als Zwischenform und nicht als Metaboliten der Cysteinsulfoxide angesehen werden müssen.

### 1.3 Alliinase-Reaktion

Das wichtigste Enzym der Gattung *Allium* ist die Alliinase. Sie gehört zu der Gruppe der CS-Lyasen [Randle und Lancaster 2000]. Die Alliinase aus *Allium sativum* wurde erstmals von Stoll und Seebeck isoliert [1949]. Die meisten Forschungen im letzten halben Jahrhundert wurden mit der Alliinase aus *Allium sativum* gemacht. Nach Küttner et al. handelt es sich um ein homodimeres Glykoprotein mit einem Molekulargewicht von 103 kDa [2002]. Jede dieser Untereinheiten ist aus 448 Aminosäuren aufgebaut und besitzt jeweils ein Molekül Pyridoxal-5'-Phosphat. Auch weitere Alliinasen von anderen *Allium*-Arten besitzen zwei Untereinheiten, die sich aber voneinander unterscheiden können [Landshuter et al. 1994, Sendl 1995]. Die höchste Substratspezifität besteht für Alliin und Isoalliin [Jansen et al. 1989a/b, Krest et al. 2000a/b, Rabinkov et al. 1994, Nock und Mazelis 1986]. Das Temperaturoptimum liegt oberhalb von 36 °C und das pH-Optimum zwischen pH 7 und 7,5. Alliinasen aus *Melanocrommyum*-Arten scheinen einen anderen Aufbau zu besitzen. In neuen Ergebnissen aus unserer Arbeitsgruppe zeigte sich ein deutlicher Unterschied in SDS-Gelen der Alliinasen aus *Melanocrommyum*-Arten im Vergleich zu SDS-Gelen von *Allium sativum*-Alliinase [Vogt 2008]. Die ersten Erkenntnisse legen heterogene Untereinheiten der verschiedenen *Melanocrommyum*-Alliinasen nahe.

## 1. Einleitung

Alliinase von *Allium macleanii* zeigte eine um 300% höhere Substratspezifität gegenüber dem in *Melanocrommyum*-Arten vorkommenden (+)-S-(3-Pyrrolyl)-L-Cysteinsulfoxid, im Vergleich zu Alliin. Diese Alliinase zeigte ein pH-Optimum von pH 7,0 und zwei Temperaturoptima bei 22 °C und 36 °C.

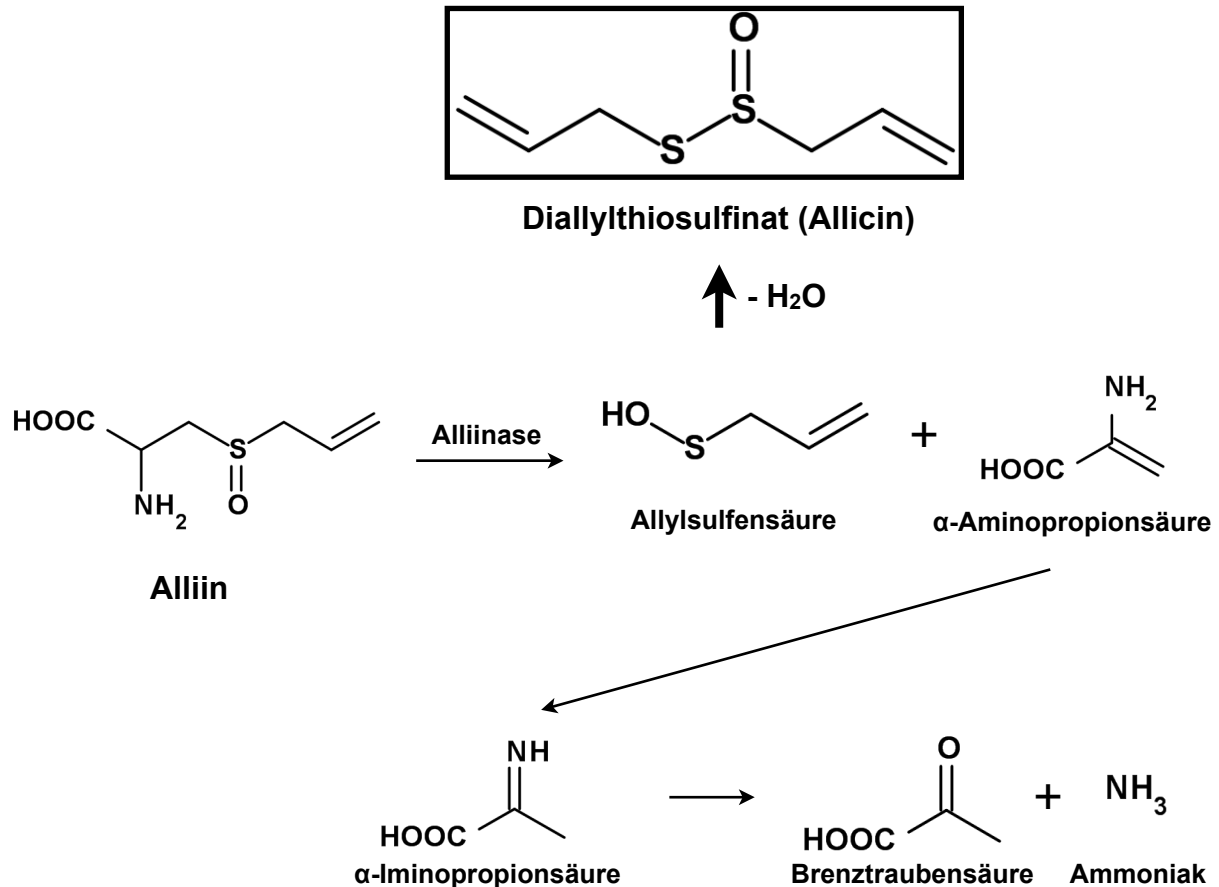


Abb. 1.6: primäre Alliinasereaktion

Normalerweise sind die Cysteinsulfoxide und die Alliinase räumlich voneinander getrennt [Lancaster et al. 1989a]. Die Cysteinsulfoxide liegen im Cytoplasma ubiquitär vor, während die Alliinase in der Vakuole vorliegt [Lancaster und Collin 1981]. Erst bei Beschädigung der Zellen wird die Alliinasereaktion ausgelöst.

Diese Reaktion wird durch den Cofaktor Pyridoxal-5'-Phosphat katalysiert. Nach Breu [1996] wird aus der im ersten Schritt gebildeten Schiff'schen Base, bestehend aus dem Pyridoxal-5'-Phosphat und dem Cysteinsulfoxid, durch eine β-Eliminierung die C-S Bindung gespalten. Zwei Alk(en)ylsulfensäuren reagieren unter Wasserabspaltung weiter zu Thiosulfinaten, die die primären Aromakomponenten darstellen. Daneben entstehen aus der während der Alliinasereaktion entstandenen α-Aminopropionsäure Brenztraubensäure und Ammoniak.

Diese beiden Abbauprodukte können für Gehaltsbestimmungen von Cysteinsulfoxiden herangezogen werden. Ein weiterer Reaktionsweg der Alliinase bewirkt die Bildung des so genannten Tränenfaktors, bzw. „lachrymatory factor“. Neben den eigentlichen Aktivitäten der Alliinase konnte eine Nebenaktivität der Alliinase aus *Allium sativum* nachgewiesen werden [Keusgen 2008]. Durch eine Cystinlyase-Aktivität können bei Anwesenheit von Cystin während der Alliinasereaktion Allylpolsulfide entstehen, die einen stark negativen Einfluss auf das Aroma haben. Außerdem entstehen geringfügige Mengen von elementarem Schwefel. In der Arbeit von Vogt [2008] finden sich auch Hinweise auf eine Oxidaseaktivität von Alliinase.

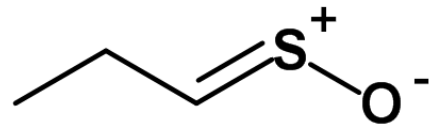


Abb. 1.7: „lachrymatory factor“

### 1.3.1 Primäre und sekundäre Aromakomponenten

Die Thiosulfinate reagieren innerhalb von einigen Stunden bei Raumtemperatur komplett ab zu zahlreichen sekundären Aromakomponenten [Block 1992]. Die wichtigsten Komponenten, die hier zu nennen sind, sind für *Allium cepa* die Cepaene und die Zwiebelane und für *Allium sativum* die Ajoene, die Diallylsulfide und die Diallylpolsulfide. Des Weiteren gibt es noch eine Vielzahl von Verbindungen, die entstehen können.

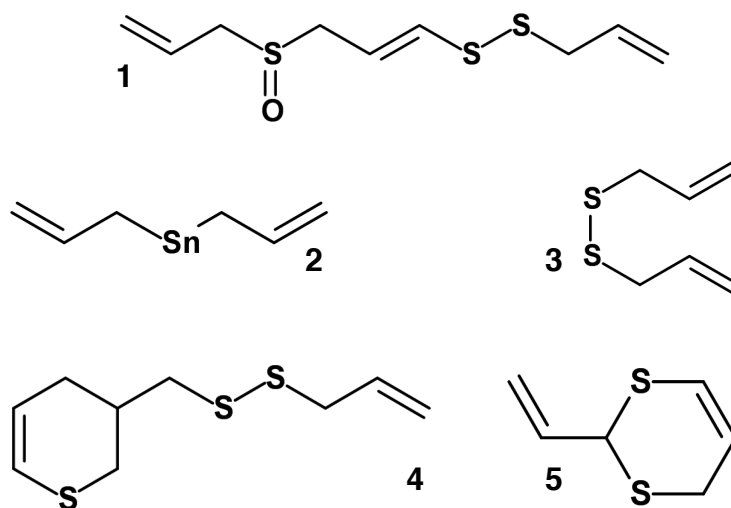


Abb. 1.8: Aromakomponenten aus *Allium sativum*, 1. Ajoene, 2. Diallylpolsulfide, 3. Diallyldisulfid, 4. 3,4-Dihydro-2H-Thiopyran Derivate, 5. 2-Vinyl-4H-1,3-Dithiin

## 1. Einleitung

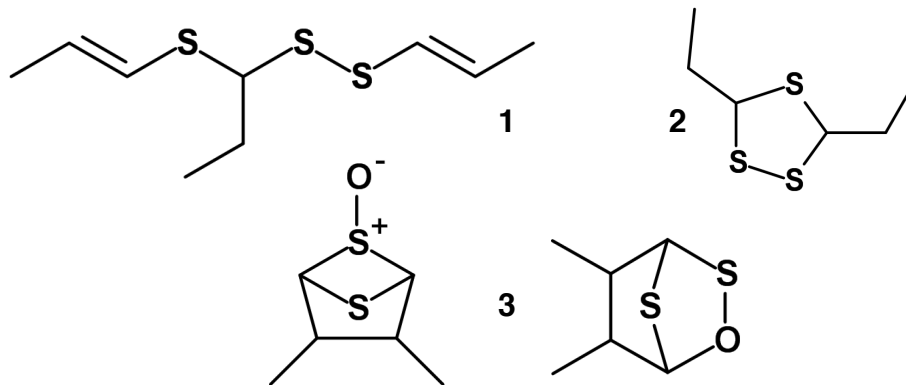


Abb. 1.9: Aromakomponenten aus *Allium cepa*, 1. Cepaene, 2. 3,5-Diethyl-1,2,4-Trithiolan 3. Zwiebelane

Für die Untergattung *Melanocrommyum* konnte in unserer Arbeitsgruppe ein neuer wichtiger Metabolit aus Cysteinsulfoxiden isoliert und charakterisiert werden. Viele *Melanocrommyum*-Arten zeigen bei der Beschädigung von Zwiebeln eine charakteristische Rotfärbung. Diese tritt je nach Art in Sekunden oder Minuten auf und wird intensiver. Es konnte festgestellt werden, dass diese Rotfärbung durch einen Metaboliten aus dem ebenfalls isolierten (+)-S-(3-Pyrrolyl)-L-Cysteinsulfoxid hervorgerufen wurde.

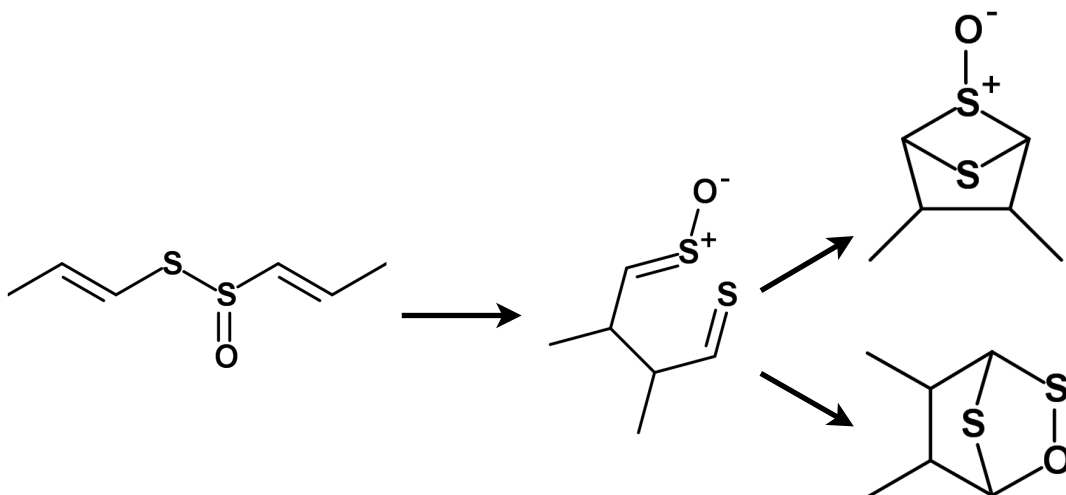


Abb. 1.10: Bildung der Zwiebelane aus Thiosulfinaten

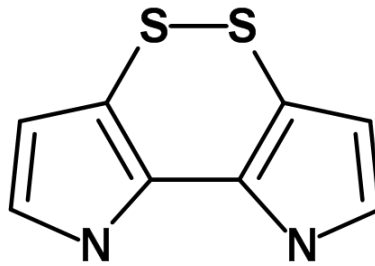


Abb. 1.11: Isoliertes Dithiopyrrol aus *Melanocrommyum*-Arten

Dieses Dithiopyrrol scheint aber nicht in allen Arten der Untergattung *Melanocrommyum* gebildet zu werden, da nicht alle Arten diese Rotfärbung aufweisen [Jedelská et al. 2008]. Durch Querschnitte von Pflanzenteilen konnte gezeigt werden, dass diese Rotfärbung vor allem in der Nähe der Leitbündel auftritt. Das Cysteinsulfoxid scheint sich in diesen Bereichen in den Zellen zu konzentrieren.

## **1.4 Bildung von Arginin und die Funktion als pflanzlicher Stickstoffspeicher**

Arginin zählt aufgrund seines hohen Stickstoffgehaltes pro Molekül im Vergleich zu anderen Aminosäuren zu einer bevorzugten Stickstoffspeicherform, z.B in Samen oder Zwiebeln.

So zeigten in einer Untersuchung Samen von über 200 Bedecktsamern eine relativ hohe Konzentration von Arginin im Vergleich zu anderen Aminosäuren [Van Etten et al. 1963]. Für *Allium cepa* ist dies auch für die Zwiebeln bekannt. In ausgewachsenen, lagerfähigen Zwiebeln nahm im Vergleich zu Frühformen der mittlere Arginin-Gehalt um das 2,5fache zu [Schuphan und Schwerdtfeger 1972]. Der relative Anteil an Arginin an den essentiellen Aminosäuren stieg von 12,6% auf 41,8% an. Arginin wird in Pflanzen oder Pilzen über einen mehrstufigen Prozess aus Glutamat gewonnen. Glutamat ist die Ausgangssubstanz sowohl von der Aminosäure Arginin als auch von Prolin [Slocum 2005]. Durch die Acetylierung des Glutamats kann das im Folgenden entstehende N-Acetylglutamat-5-semialdehyd nicht enzymatisch zyklisieren. Die unacetylierte Form kann mit Hilfe eines Enzyms zyklisieren und formt das Pyrrolin-5-Carboxylat, das eine Vorstufe des Prolins ist.

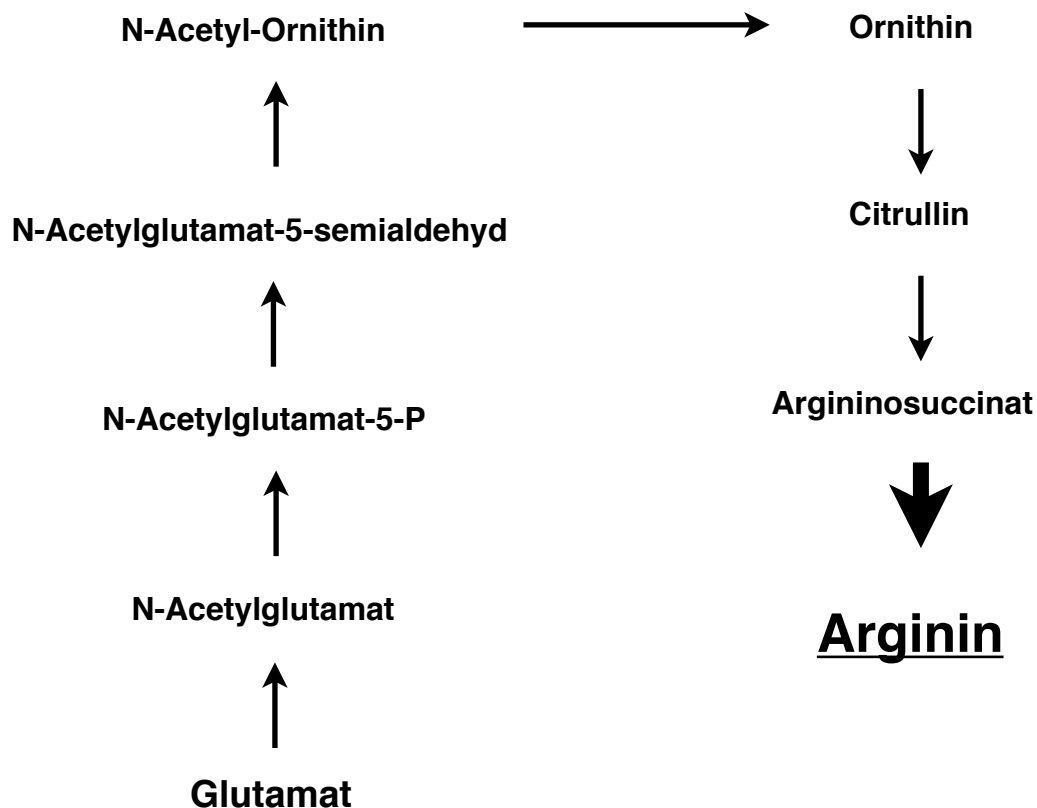


Abb. 1.12: Synthese von Arginin aus Glutamat nach Slocum [2005]



### **1.4.1 Selen und seine Bedeutung für Menschen und Pflanzen**

Selen ist ein wichtiges Element für den Menschen und seine Gesundheit. So kann ein Selenmangel eine Kardiomyopathie, die so genannte Keshan-Krankheit, auslösen [Yang 1988]. Selen wirkt als Cofaktor der Glutathionperoxidase, die ein Schutzenzym gegen oxidative Gewebsschäden darstellt. Daneben wirkt es auch beeinflussend auf die Metabolisierung von Karzinogenen in der Leber. Selenoproteine sind in vielen Mechanismen involviert, die bei der Entartung von Zellen eingreifen.

Arten der Gattung *Allium* können eine beachtliche Menge Selen aus dem Erdreich aufnehmen und speichern. Am meisten können Pflanzen von *Allium sativum* kumulieren. So sind Selen-Gehalte von über 1000 ppm bei Pflanzen möglich, die auf Böden mit hohen Selengehalt wachsen.

Selen wird von den Pflanzen als Alternative zu Schwefel in Aminosäuren eingebaut. Es gibt das Selenocystein, das zu dem Analoga der Cysteinsulfoxide weiter reagieren kann. Es zeigte sich, dass das Selenocystein überwiegend nur methyliert wird.

### **1.5 Pharmazeutische Relevanz der Gattung *Allium***

Die pharmazeutische Relevanz der Gattung *Allium* wurde bereits vor mehr als 3500 Jahren im Papyrus Ebers dokumentiert. Dieses Papyrus Ebers zählt zu den ältesten medizinischen Kompendien [Sendl 1995]. In diesem Papyrus wurde die Anwendung von Küchenzwiebel und Knoblauch beschrieben. Diese 22 verschiedenen Anwendungen von Knoblauch gegen zahlreiche Erkrankungen (Würmer, Bisse, Herzprobleme, Kopfschmerzen und Tumore) sind dokumentiert.

Im „Bower Manuskript“, einem ajurvedischen Text aus dem 4. Jahrhundert nach Christus, wird eine Lotion zum Reinigen von Wunden beschrieben, die Knoblauch enthält [Aschoff 1900]. Im 40. Vers des Manuskriptes werden verschiedene Indikationen beschrieben. „Höre mir aufmerksam zu Sus'ruta, da ich im Ernst seine Vorzüge schildere, wenn es als umstimmendes Tonikum verwandt wird. Es heilt Hautleiden, Appetitlosigkeit, Unterleibsgeschwülste, Husten, Magerkeit, weißen Aussatz und schwere Verdauung. Es nimmt fort: Rheumatismus, Menorrhagie, Unterleibsschmerzen, Schwindsucht, kränkliche Zustände der Därme, Vergrößerung der Milz und Hämorrhoiden. Es verbannt Hemiplegie, Ischias, Würmer, Darmgicht und Urinbeschwerden. Es heilt Abspannung, Kopferkältungen, Rheumatismus im Arm oder Rücken und Epilepsie.“ [Orzechowski und Schreiber 1934]. Im Europa des Mittelalters wurden Wirkungen des Knoblauchs von Paracelsus, Albertus Magnus und Hildegard von Bingen beschrieben.

### **1.5.1 Anerkannte pharmazeutische Wirkungen der Gattung *Allium***

Diese althergebrachten Anwendungen wurden im Laufe des 20. Jahrhunderts auf ihre Wirksamkeit hin analysiert. Die Vielzahl der bereits genannten Inhaltsstoffe von Zwiebeln, ihren Extrakten und Ölen sind verantwortlich für die hier beschriebenen Effekte. Kurz zu benennen sind hier Flavonoide, Steroidsaponine, verschiedenste Vitamine und vor allem auch die schwefelhaltigen Verbindungen. Besonders hervorzuheben sind die Cysteinsulfoxide und ihre „Speicherformen“ die  $\gamma$ -Glutamylcysteinsulfoxide.

Eine Vielzahl von Arbeiten und Studien belegen die Wirksamkeit von Zwiebeln für die vielfältigsten pharmazeutischen Anwendungen.

Mehrere Studien belegen eine Wirksamkeit von frischen Pflanzenmaterial und Extrakten von *Allium cepa* auf den Respirationstrakt. Besonders der antiasthmatische Effekt wurde in den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts sowohl in *in vitro* als auch *in vivo* untersucht.

Durch Untersuchung von isolierten Substanzen konnten diese Wirkungen den Thiosulfinaten und Cepaenen zugeschrieben werden [Dorsch et al. 1987]. Nach Dorsch et al. [1987] war eine der wirksamsten Substanzen das Diphenylthiosulfinat.

Eine weitere bekannte Wirkung ist die blutverdünnende Wirkung von Zwiebel- und Knoblauchextrakten. Dies beruht auf der thrombozytenaggregationshemmenden Wirkung der Extrakte [Kawakishi und Morimitsu 1988]. Dies wurde sowohl *in vitro* als auch *in vivo* beschrieben. Die Hauptkomponente für diesen Effekt scheint das Adenosin zu sein. Aber auch die Thiosulfinate und Polysulfide zeigten einen Effekt.

Das „Metabolische Syndrom“ ist und wird in Zukunft ein hohes Maß an Kosten für die Gesundheitssysteme der Welt verursachen. Darum war auch die Wirkung von *Allium*-Extrakten in Hinblick auf Diabetes, Hyperglykämie und lipidsenkende Eigenschaften untersucht worden. Knoblauchextrakte zeigten bei diabetischen Ratten *in vivo* eine blutzuckersenkende Wirkung und einen Schutz vor einer Nephropathie [Shariatzadeh et al. 2008].

Der lipidsenkende Effekt konnte für Knoblauch in zahlreichen Studien bewiesen werden. Verschiedene Angriffspunkte für Schwefelverbindungen konnten identifiziert werden. Diallyl-Sulfide führen zu einer Erhöhung der cAMP-Konzentration, die eine Phosphorylierung der HMG CoA-Reduktase und der Acetyl-CoA-Carboxylase bewirkt. Diese Phosphorylierung inaktiviert diese Enzyme und hemmt damit die Cholesterin-Synthese. Allicin greift auch an der HMG-CoA-Reduktase inaktivierend an. Es wirkt aber auch an weiteren Enzymen im Lipidstoffwechsel inaktivierend ( $\Delta 24$ -Reduktase,  $14\alpha$ -Demethylase). An den letztgenannten Enzymen greifen auch die Ajoene an. Die Reduzierung der Cholesterinsynthese ist sehr hoch. Auch Kombinationen aus Ajoenen und Allicin zeigten Wirkungen [Gebhardt et al. 1994]. Knoblauchextrakte zeigten außerdem einen inhibierenden Effekt auf die

Cholesterinoxidation in LDL (low density lipoproteins). Oxidiertes LDL wird als Hauptfaktor für den Beginn und den Fortschritt von Arteriosklerose angesehen.

O'Donnell et al. [2009] zeigten eine Wirksamkeit von *Allium stipitatum*-Extrakten und nachsynthetisierten Inhaltsstoffen gegen *Staphylococcus aureus* Stämme. So hatte ein 2,2'-Dithio-bis-Pyridyl-N-Oxid eine MIK (minimale inhibitorische Konzentration) von 0,5-1 µg/mL gegen einen bestimmten *S. aureus*-Stamm (EMRSA-15). Standardantibiotika wie Norfloxacin oder Oxacillin zeigten eine vergleichbare oder sogar höhere MIK (Norfloxacin, 0,5 µg/mL; Oxacillin, 32 µg/mL). Eine Wirkung gegen *Mycobacterium fortuitum*, *Mycobacterium smegmatis*, *Mycobacterium bovis* und vor allem auch gegen das *Mycobacterium tuberculosis* konnte nachgewiesen werden,

### **1.5.2 Volksmedizinische Verwendung von Allium-Arten in Zentralasien**

Viele im westlichen Raum unbekannte oder nur als Zierpflanzen verwendete Allium-Arten werden in Zentralasien volksmedizinisch verwendet. In der Arbeit von Keusgen et al. [2006] wurden interessante Verwendungen zusammengefasst. Diese Arbeit beruht auf Aussagen der einheimischen Bevölkerung aus Tadschikistan und Uzbekistan. Während mehrerer Expeditionen wurden Bewohnern der Regionen verschiedene Allium-Arten vorgelegt und diese beschrieben die volksmedizinische Verwendung. Verwendet werden wahlweise einzelne Teile der Pflanzen, die ganze Pflanze oder nur der Zwiebelsaft. Die Zubereitung ist beispielsweise roh, als Suppe, als Dekokt, eingelegt oder mit Joghurt vermischt. Für Arten der Untergattung *Cepa* gibt es zahlreiche Verwendungen. *Allium oschaninii* O. Fedtsch. wird gegen Fieber, Kopfschmerzen und Nierenprobleme eingesetzt. Dagegen wird *Allium pskemense* B. Fedt. vorwiegend bei Erkältungskrankheiten, Hautkrankheiten und gegen Tuberkulose angewendet. Arten der Untergattung *Reticulatobulbosa* (*A. barsczewskii* Lipsky, *A. jodanthum* Vved.) werden vor allem bei Erkältungskrankheiten, Kopfschmerzen und bei Zahnschmerzen verwendet. *Allium talassicum* Regel (Untergattung *Polyprason*) findet Verwendung gegen Formen des Skorbut und als Tonikum nach einer Krankheit. Arten der Untergattung *Melanocrommyum* sind als „Drumstick Onions“ bekannt und finden in West-Europa als Zierpflanzen weite Verbreitung in Gärten. In Zentralasien hat diese sehr große Untergattung auch eine wichtige Bedeutung in der Volksmedizin. So werden verschiedene Arten als Tonikum eingesetzt (*Allium komarowii* Lipsky, *Allium motor* Kamelin et Levichev, *Allium rosenorum* R.M. Fritsch). *Allium komarowii* Lipsky wird als Anabolika für Pferde verwendet. *Allium severtzovioides* R.M. Fritsch wird bei Magenproblemen und Dünndarmerkrankungen als frische Blätter oder Zwiebeln eingesetzt. *Allium suworowii* Regel ist wie *Allium hissaricum* Vved. und *Allium karataviense* Regel gegen Erkältungen im Gebrauch aber auch gegen Tuberkulose. *Allium stipitatum* Regel findet als

„Anzur“ (eingelegte Zwiebeln), bei Bronchitis und vor allem gegen Tuberkulose eine weite Verwendung. Diese Anwendung wird durch die Erkenntnisse aus der Studie von O'Donnell et al. [2009] bestätigt.

### 1.6 *Marasmius alliaceus*

Pilze besitzen charakteristische Aromen, die für den typischen Geruch und Geschmack (bei Speisepilzen) verantwortlich sind. Diese Aromen sind verschiedenste Alkohole, Ketone, Lactone, Ester und Aldehyde. Neben diesen Aromen gibt es aber auch Aromakomponenten, die eine Schwefelgrundlage besitzen. Diese Schwefelkomponente kann man bereits organoleptisch bestimmen und nachweisen. Eine Gattung der Klasse der *Basidiomyceten*, die diese Aromakomponenten aufweist, sind die Schwindlinge (*Marasmius*). Zu diesen Schwindlingen gehört z.B. *Marasmius alliaceus* Fr..

*Marasmius alliaceus* Fr., der „Saitenstielige Knoblauchswindling“, ist bekannt für seinen knoblauchartigen Geruch und Geschmack. Dieser hat ein so starkes Aroma, dass er nur als Würzpilz Verwendung findet.

Neben dem „Saitenstieligen Knoblauchswindling“ gibt es noch zwei weitere Knoblauchswindlinge. Dies sind der „Große Knoblauchswindling“ (*Marasmius praiosmus*) und der „Kleine Knoblauchswindling“ (*Marasmius scorodonius*). In diesen drei Pilzen wurde ein  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxid isoliert und charakterisiert. Dieses  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxid ist das  $\gamma$ -Glutamylanalogon zu dem in *Allium*-Arten gefundenen Marasmin. Wie in *Allium*-Arten wurde auch in *Marasmius*-Arten eine  $\gamma$ -Glutamyl-Transpeptidase gefunden, die das  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin zu Marasmin umsetzt. Dieses Cysteinsulfoxid wird dann durch ein der Alliinase vergleichbares Enzym weiter umgesetzt. Nach van den Broeck et al. [1987] ist die Konfiguration des  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin  $S_C R_C S_S$ . Die Konfiguration des Marasmins aus *Tulbaghia* ist nach Kubec et al. [2002a] dagegen  $R_C R_S$ . Darum kann die Alliinase das Cysteinsulfoxid aus dem Pilz nicht umsetzen.

### 1.7 Die *AllDat*-Datenbank

Auf Expeditionen nach Zentral- und Vorderasien zwischen 2002 und 2009 sind eine Vielzahl von verschiedenen *Allium*-Arten gesammelt worden. Von diesen wurden sowohl Zwiebelproben, als auch Blatt-, Blüten-, Stängel-, Frucht- und Rhizomproben gesammelt. Diese Proben wurden für eine Vielzahl von Untersuchungen herangezogen. Zum einen für die infragenerische und phylogenetische Klassifizierung der *Allium*-Arten. Zum anderen zum Anpflanzen von Zwiebeln in den „lebenden *Allium*-Kollektionen“ der bereisten Staaten und beteiligten Instituten zur Arterhaltung. Daneben wurden die Pflanzenproben chemisch analysiert und ausgewertet [Jedelská 2007, Vogt 2008].

Für jede gesammelte Probe (**Acc.No.**) gibt es einen detaillierten Eintrag in der **AllDat**, der *Allium*-Datenbank. In diesem ist eingetragen, wo und wann die Probe gesammelt wurde. Das Habitat der Probe ist mit genauer Lokalisation (GPS), Höhenangabe, Beschaffenheit des Bodens, weiterer Vegetation in der Umgebung, Feuchtigkeit des Standortes und der Quantität der *Allium*-Art am Sammelpunkt charakterisiert. Der Sammelzeitpunkt beinhaltet das Datum, wann die Probe gesammelt wurde, und die Wuchsform der Probe zum Zeitpunkt der Sammlung. Für einige Proben gibt es außerdem Daten über die volksmedizinische Verwendungen. Diese wurden direkt vor Ort durch Befragung der einheimischen Bevölkerung in Erfahrung gebracht. Über die **AllDat**-Datenbank können die Proben exakt zugeordnet werden. Die Klassifizierung der Proben erfolgt meistens durch infragenerische Bestimmungen direkt vor Ort. Sollte eine Zwiebelpflanze nicht eindeutig zugewiesen werden können, wird eine vorläufige Klassifizierung vorgenommen. In solchen Fällen kann eine Pflanze meistens bereits in eine Untergattung oder sogar in eine Sektion eingeordnet werden. Durch Nachzüchtung der Pflanze kann die Klassifizierung nachträglich legitimiert oder verändert werden. Nachzüchtungen von Pflanzen, die in der IPK Gatersleben (Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung) angepflanzt wurden, werden mit **Tax**-Nummern kategorisiert.

### 1.8 HPLC-Methodik

Die HPLC-Methodik („**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography“) dient der Trennung und Analyse von Substanzen. Eine HPLC-Anlage besteht im wesentlichen aus einem oder mehreren Fließmittelreservoirs, einer Pumpe, einer Injektionsstelle für die Probe, der Trennsäule und einem Detektor. Man unterscheidet den Niederdruckgradient und den Hochdruckgradient. Beim Niederdruckgradient werden verschiedene Fließmittel (z.B. Methanol/Wasser) vor der Pumpe gemischt. Beim Hochdruckgradient werden diese Fließmittel hinter den Pumpen vermischt. Ein Gemisch von Substanzen in einer Probe wird

in der Trennsäule aufgetrennt. In der Trennsäule befindet sich die z.B. polare (Kieselgel) oder apolare (Kieselgel C18) stationäre Phase. Je nachdem wie stark die einzelnen Substanzen mit der stationären Phase in Wechselwirkung treten, werden sie mehr oder weniger stark zurückgehalten und nicht mit dem Fließmittel (mobile Phase) weitertransportiert. Dadurch eluieren die Substanzen unterschiedlich schnell von der Säule. Dieser Zeitraum kann z.B. durch unterschiedliche Zusammensetzungen der mobilen Phase gesteuert werden. Möglich sind hier isokratische Fließmittelgemische oder Fließmittelgradienten. Detektiert werden die Substanzen mittels eines Detektors. Gebräuchliche Detektoren sind UV/VIS-, Massen- oder Fluoreszenzdetektoren

### 1.9 Aminosäurendetektion mittels *ortho*-Phthaldialdehyd-Derivatisierung

Lässt man *ortho*-Phthaldialdehyd (OPA) und Alkylthiol mit einer Substanz reagieren, die eine primäre Aminofunktion besitzt, bildet sich ein Isoindolheterozyklus. Dieser kann zur Detektion von Substanzen mittels UV/VIS bei 334 nm verwendet werden. Das OPA-Reagens hat die Vorteile, dass das Reagens schnell herzustellen ist und sehr schnell mit einer primären Aminofunktion abreagiert. Die Nachteile sind zum einen, dass sekundäre Aminofunktionen nicht ohne zusätzliche Reagensien reagieren und zum anderen, dass das OPA-Reagens und ihre Derivate einen erheblichen Einfluss auf das Säulenmaterial haben. Dadurch wird die Qualität der Trennung von mehreren OPA-Derivaten über die Zeit deutlich schlechter. Nach Deyl et al. [1986] bereits nach ca. 200 Läufen. Neuere Säulenmaterialien sind zwar unempfindlicher gegenüber dem OPA-Reagens, aber trotzdem kann bereits nach einer Laufzahl von ca. 200 Läufen die Qualität der Trennung stark beeinträchtigt sein. Die hohe Sensitivität der Methode, die im pmol-Bereich liegt, rechtfertigt die hohe Belastung der Säulen.

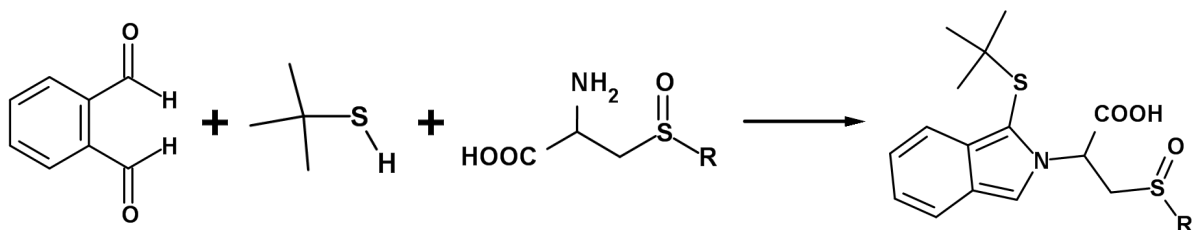


Abb. 1:13: Derivatisierungsreaktion mit *ortho*-Phthaldialdehyd

## **1.10 Ziel der Arbeit**

Diese Arbeit wurde teilweise durch die Volkswagenstiftung und ihr Programm "Zwischen Europa und Orient - Mittelasien/Kaukasus im Fokus der Wissenschaft" unterstützt.

Das grundlegende Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung von bekannten Cysteinsulfoxiden in verschiedenen Pflanzenteilen (Zwiebeln, Blüten, Blätter und Stängel) von *Allium*-Arten, die aus verschiedenen Untergattungen stammten und in unterschiedlichen Habitaten von Zentralasien als Wildtyp wuchsen. Die in der westlichen Hemisphäre bekannten *Allium*-Arten sind meistens über Jahrhunderte gezüchtete Arten, die dadurch nicht mehr direkt mit den Wildtypen in Zentralasien vergleichbar sind. Diese Wildtypen werden oftmals in der Volksmedizin seit Jahrhunderten gegen viele Krankheiten eingesetzt, ohne den genauen Wirkmechanismus bzw. die Wirkkomponente zu kennen. Durch die Kooperationen mit der Volkswagenstiftung, dem IPK Gatersleben und Wissenschaftlern aus den Ländern Zentralasiens konnten auf Expeditionen eine Vielzahl an Wildtypen gesammelt werden.

Der Versuch, eine Chemotaxonomie der *Allium*-Arten durchzuführen, wurde unternommen. Hierfür sollten die verschiedenen Cysteinsulfoxidkonzentrationen miteinander verglichen werden. Dies ist sinnvoll, da sich *Allium*-Pflanzen der selben Art oftmals, bedingt durch verschiedene Habitate, im Wuchs stark unterscheiden und eine morphologische Klassifizierung dadurch schwer fallen kann. Sollte sich die Cysteinsulfoxidzusammensetzung, bedingt durch ein anderes Habitat, nicht wesentlich ändern, wäre dies ein Indiz für eine mögliche chemotaxonomische Klassifizierung innerhalb der Gattung *Allium* auf Basis der Cysteinsulfoxidzusammensetzung.

Um effektiv mit der Vielzahl an Proben zu arbeiten, sollte die bestehende HPLC-Methodik auf eine neue HPLC-Anlage (Merck-7000 Serie) übertragen werden. Für eine exaktere Zuordnung der auftretenden Peaks sollte die neu entwickelte Methode außerdem auf die HPLC-MS transferiert werden. Dafür mussten sowohl die HPLC-Methode, als auch die gängigen MS-Methoden für die Detektion von Cysteinsulfoxiden optimiert werden.

Durch die Vielzahl an Daten wurde ein weiteres Ziel, die Bestimmung der detektierbaren Aminosäuren, Teil der Arbeit. Für eine parallele Detektion und Quantifizierung von Aminosäuren und Cysteinsulfoxiden mussten sowohl die HPLC- und die HPLC-MS-Methodik erneut optimiert werden.

## 1. Einleitung

Anhand der gesammelten Daten ergab sich ein weiteres wichtiges Ziel, die Strukturaufklärung von noch nicht untersuchten Cysteinsulfoxiden. Die fraktionierte Trennung dieser neuen Cysteinsulfoxide ohne Derivatisierung war nicht möglich. Darum musste eine Modifizierung der OPA-Derivatisierung und HPLC-Methodik durchgeführt werden, um eine ausreichende fraktionierte Trennung und die Stabilität der neuen Cysteinsulfoxide zu gewährleisten.

Viele Aromakomponenten der *Allium*-Arten sind wertvolle, pharmakologisch wirksame Substanzen. Nach der Identifizierung der neuen Cysteinsulfoxide sollten auch die Aromakomponenten der betreffenden *Allium*-Arten analysiert und diskutiert werden. Hier waren sowohl die Bildung der Aromakomponenten als auch deren potentielle Wirkweise von Interesse.

Anhand dieser Arbeit sollte die verzahnte Anwendung von HPLC, HPLC-MS, HR-MS und NMR zur qualitativen und quantitativen Analyse von Pflanzenextrakten optimiert werden.

Ein Transfer der entwickelten Techniken auf andere Proben sollte versucht werden. Hierfür wurden neben Proben der Gattung *Allium* auch Proben des *Marasmius alliaceus*, eines Pilzes, mit den entwickelten Methoden untersucht.



## **2. Materialien & Methoden**

### **2.1 Pflanzenproben**

Die untersuchten Pflanzenproben sind im **Anhang** aufgeführt. Angaben, die die Lage und Beschaffenheit des Standortes charakterisieren, sind der **ALLDAT**-Datenbank entnommen. Die Proben kamen aus Georgien, dem Iran, Tadschikistan, Uzbekistan und dem IPK Gatersleben. Neben Proben, die auf Expeditionen gesammelt worden sind, sind auch Pflanzenproben aus den *Allium*-Kollektionen der Länder und von Markthändlern direkt vor Ort gekaufte Proben untersucht worden. Die Proben von *Marasmius alliaceus* sind aus einem Waldstück bei Bad Endbach, Hessen.

#### **2.1.1 Herstellung der Extrakte für die quantitative und qualitative Analytik**

Zwischen 200 und 800 mg Zwiebel oder weiterer Pflanzenteile wurden grob zerschnitten und in 20 mL Methanol unter Rückfluss erhitzt. Nach 10 min und anschließendem Abkühlen wurden die Proben in einem Mörser homogenisiert. Durch Spülen mit Methanol wurde das Material wieder vollständig in den Kolben überführt. Nun wurden 20 mL Millipore-Wasser hinzugefügt und das Gemisch für weitere 10 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung abfiltriert und bei 35 °C im Rotationsverdampfer vorsichtig bis zur Trockne eingengt.

#### **2.1.2 Herstellung von methanolischen Auszügen**

Vorversuche zeigten, dass die Konzentration der Cysteinsulfoxide nicht geringer war, wenn man nur mit Methanol extrahierte. Darum wurden bei der Extraktion der Cysteinsulfoxide für die Strukturaufklärung die Zwiebeln nur mit Methanol extrahiert.

Hierfür wurden die Zwiebeln grob zerschnitten und unter Rückfluss für 20 min in Methanol erhitzt. Nach einer kurzen Abkühlphase wurden die Zwiebeln in einem Mörser homogenisiert und nach Ausspülen des Mörsers und Pistill mit Methanol für weitere 20 min unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen filtriert und an einem Rotationsverdampfer bei 30 °C bis zur Trockne eingengt.

### **2.1.3 Herstellung von Ethylacetat-Auszügen**

Das zu untersuchende Pflanzenmaterial wurde grob zerschnitten und anschließend homogenisiert. Danach wurde das Pflanzenmaterial umgehend in einem Rundkolben in einem ausreichenden Volumen Millipore Wasser für 30 min unter Rotieren inkubiert. Anschließend wurde der Auszug dreimal mit 40 mL Ethylacetat p.a. ausgeschüttelt. Die Ethylacetatfraktionen wurden gesammelt und für eine Stunde über Natriumsulfat getrocknet. Die getrocknete vereinte Ethylacetatfraktion wurde dekantiert und anschließend vorsichtig bei 30 °C bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 5 mL Methanol zurückgelöst und weiterverwendet.

## **2.2 Reagensienherstellung**

### **2.2.1 Herstellung des Boratpuffers pH 9,5**

4,77 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  p.a. wurden in ca. 100 mL Millipore-Wasser gelöst. Mit Natronlauge [ $\text{c}(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] wurde der pH-Wert auf 9,5 eingestellt. Danach wurde die Lösung quantitativ in einen 250 mL Messkolben überführt und mit Millipore-Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### **2.2.2 Herstellung des Derivatisierungsreagens**

Die gesamte Herstellung des Reagenses erfolgte unter dem Abzug. 140 mg ortho-Phthaldialdehyd z.S. wurden unter magnetischem Rühren in 5 mL Methanol gelöst. Nach dem vollständigen Lösen wurden 200  $\mu\text{L}$  t-Butylthiol zugesetzt. Anschließend wurden 50 mL Boratpuffer pH 9,5 langsam zugegeben. Das erhaltene Reagens wurde vor dem ersten Gebrauch für mindestens 12 Stunden lichtgeschützt aufbewahrt. Das Reagens konnte durch Zugabe von 100  $\mu\text{L}$  t-Butylthiol nach 48 Stunden wieder aufgefrischt werden.

### **2.2.3 Herstellung der 1 M Iodacetamid-Lösung**

Es wurden exakt 185 mg Iodacetamid (IAA) in einem Reaktionsgefäß eingewogen. Die Menge IAA wurde dann in 1 mL Methanol gelöst. Das Reagens wurde bei -20 °C gelagert. Bei ersten Anzeichen einer Gelbfärbung wurde das Reagens verworfen und neu angesetzt.

### 2.2.4 Herstellung der Pufferlösungen

#### 2.2.4.1 Phosphatpuffer pH: 6,5 für die HPLC

Die benötigten Einwaagen an Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat wurden unter magnetischem Rühren in ca. 75 % des Gesamtvolumens an Millipore-Wasser gelöst. Falls nötig, wurde mit Natronlauge [ $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] der pH-Wert auf 6,5 eingestellt. Anschließend wurde die Lösung quantitativ in einen Messkolben entsprechender Größe überführt und mit Millipore Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

<b>Volumen</b>	<b>2000 mL</b>
Einwaage $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	8,55 g
Einwaage $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	4,49 g

Tab. 2.1: Einwaagen an Phosphat für den Phosphatpuffer

#### 2.2.4.2 50 mmol Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 für die HPLC-MS

3,85 g Ammoniumacetat reinst. wurden unter magnetischem Rühren in 800 mL Millipore Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit Essigsäure [ $c(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] auf 6,5 eingestellt. Anschließend wurde die Lösung quantitativ in einen 1000 mL Messkolben überführt und mit Millipore Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### 2.3 OPA-Derivatisierung

Der Kolben mit dem Extrakt wurde aus dem Gefrierschrank geholt und verschlossen aufgetaut. Danach wurden 4,93 mL OPA-Reagens und 50  $\mu\text{L}$  Butylthiol unter dem Abzug in den Kolben gegeben. Der Kolben wurde sofort wieder verschlossen und geschwenkt, bis sich der Extrakt löste. Der Kolben wurde nun für eine halbe Stunde bei Dunkelheit aufbewahrt. Hiernach wurde der Extrakt mit 20  $\mu\text{L}$  der 1 M IAA-Lösung versetzt. Nach einer Inkubation von 2 min Dauer wurde der Extrakt mit einem Kombispritzenfilter bestehend aus einem 0,8  $\mu\text{m}$ - und einem 0,45  $\mu\text{m}$ -Spritzenfilter in bereitstehende Reaktionsgefäße filtriert.

## 2.4 HPLC-Einstellungen

### 2.4.1 HPLC-Gradient für die quantitative Analyse

Der Gradient, der von Jedelská [2007] für die Verwendung auf einer Shimadzu LC-4a HPLC-Anlage entwickelt wurde, wurde für die Verwendung auf Macherey & Nagel-Säulen und den Merck HPLC-Anlagen angepasst. Besonderes Augenmerk wurde auf die erhöhte Auflösung von OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxiden und Aminosäuren gelegt. Als Fließmittel wurden Acetonitril HPLC gradient grade (Eluent A) und ein 50 mM Phosphatpuffer pH 6,5 (Eluent B) verwendet.

Während bei der Shimadzu LC-4a HPLC-Anlage noch vorgemischte Eluenten benötigt wurden (Eluent a [70% Phosphatpuffer pH 6,5/30% Acetonitril], Eluent b [85% Phosphatpuffer pH 6,5]) wurden diese bei der Merck 7000 HPLC Anlage nicht mehr verwendet.

Die besten Trennbedingungen zeigten sich bei einer Säulenofentemperatur von 30 °C. Um eine höhere Stabilität der OPA-Derivate zu gewährleisten, wurde das Peltier-Element des Autosamplers auf 10 °C eingestellt.

<b>Zeit [min]</b>	<b>Eluent a [%]</b>	<b>Eluent b [%]</b>
0	20	80
5	20	80
15	60	40
25	60	40
45	80	20
50	100	0
55	100	0
60	20	80
65	20	80

Tab. 2.2: verwendeter Gradient von Jedelská [2007]

<b>Zeit [min]</b>	<b>Eluent A [%]</b>	<b>Eluent B [%]</b>
0	78	22
20	78	22
49	75	25
50	75	25
54	71	29
55	71	29
63	68	32
65	63	37
75	63	37
75,1	78	22
85	78	22

Tab. 2.3: verwendeter Gradient in der Arbeit

Für HPLC-MS Messungen wurde derselbe Gradient verwendet. Hier wurde aber ein 50 mM-Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 als Eluent A benutzt. Außerdem wurde mit einer Säule mit einem kleineren Durchmesser gearbeitet. Der Säulenofen wurde ebenfalls auf 30 °C eingestellt. Das Peltier-Element des Autosamplers wurde auf 15 °C eingestellt.

### **2.4.2 Dosierschema für die quantitative und qualitative Analyse**

Für die quantitative Analyse wurden 200 µL des derivatisierten Extraktes in 800 µL Millipore-Wasser pipettiert, vermischt und durch einen 0,45 µm Spritzenfilter in das HPLC-Messgefäß filtriert. Hiervon wurden 20 µL pro Lauf eingespritzt.

Für die qualitative Analyse wurden 500 µL des derivatisierten Extraktes in 500 µL Millipore-Wasser pipettiert, vermischt und durch einen 0,2 µm Spritzenfilter in das HPLC-MS-Messgefäß filtriert. Hiervon wurden ebenfalls 20 µL pro Lauf eingespritzt.

### **2.4.3 Kalibrierung der HPLC-Säule mit einem (+)-Alliin-Standard**

Die HPLC-Säulen für die Quantifizierung der Cysteinsulfoxide und Aminosäuren wurden mit einem nahezu enantiomerreinen (+)-Alliin-Standard kalibriert. Hierfür wurde eine (+)-Alliin-Standardlsg. mit einer Konzentration zwischen 2 und 10 mg/mL verwendet. 100 µL dieser

## 2. Materialien & Methoden

Verdünnungen wurden mit 900 µL frisch hergestellter OPA-Reagens versetzt und für eine halbe Stunde im Dunkeln inkubiert. Aus diesem Ansatz wurden dann 5-7 Verdünnungen hergestellt, die im nmol- bis pmol-Bereich lagen. Jede Verdünnung wurde mindestens dreimal per HPLC vermessen (UV-Detektor: 334nm). Als Fließmittel wurden ein 50mmol Phosphatpuffer pH 6,5 (**Eluent A**) und Acetonitril HPLC gradient grade (**Eluent B**) verwendet.

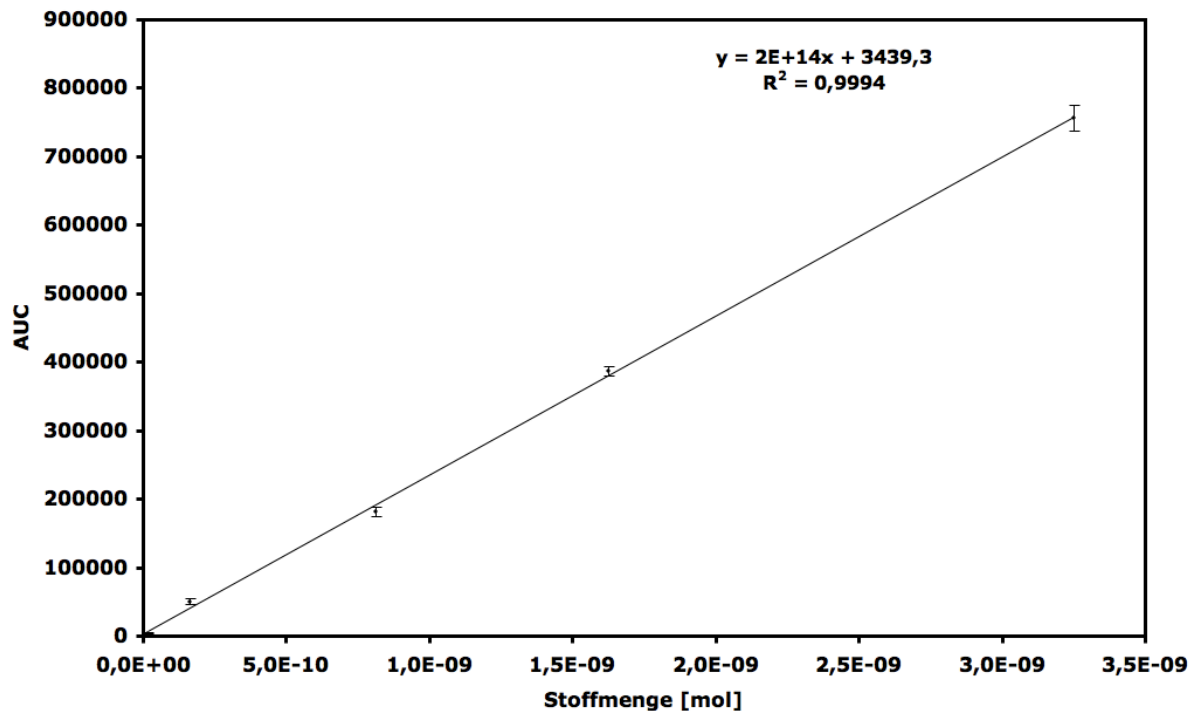


Abb. 2.1: Kalibrationsgerade eines (+)-Alliin-Standards

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	78	22
10	78	22
29	70	30
40	70	30
40,1	78	22
50	78	22

Tab. 2.4: verwendeter Gradient für die Kalibriergerade

Die Stoffmenge wurde gegen die AUC der jeweiligen Verdünnungen aufgetragen und eine Kalibriergerade ermittelt. Da nur der Isoindolring für die Absorption bei 334 nm verantwortlich ist, konnte diese Kalibriergerade für die Quantifizierung von allen untersuchten Cysteinsulfoxiden und Aminosäuren verwendet werden.

### 2.4.4 Präparative Trennung von OPA-Derivaten

Für die präparative Trennung des OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxides aus *Allium stipitatum* wurde der Gradient für die quantitative Analyse auf eine Waters HPLC-Anlage mit einer VP 250/21 Nucleodur 100-5 C18 EC HPLC-Säule übertragen und geringfügig modifiziert. Die mit dem OPA-Reagens derivatisierten Extrakte von *Allium stipitatum* wurden an der Waters HPLC-Anlage aufgetrennt. Das Fließmittelgemisch bestand aus Acetonitril gradient grade (**Eluent A**) und einem 50 mM Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 (**Eluent B**). Ammoniumacetat wurde verwendet, da es durch Anlegen eines Vakuums aus den gesammelten Fraktionen entfernt werden kann. Die Flussrate betrug 10 mL/min. Das aufzuklärende Cysteinsulfoxid eluierte nach 35 min. Dies wurde durch MS-Messungen (Direktinjektion) der aufgefangenen Fraktionen verifiziert. Durch diese MS-Messungen konnten Fraktionen eindeutig zugeordnet werden.

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	78	22
25	78	22
50	75	25

Tab. 2.5: HPLC-Gradient für die präparative OPA-Derivatetrennung aus *A. stipitatum*

Für die präparative Trennung der weiteren Cysteinsulfoxide wurde aus Kostengründen Methanol (**Eluent A<sub>1</sub>**) statt Acetonitril verwendet. Methanol ist polarer als Acetonitril. Darum musste der Anteil an Methanol höher sein als der Anteil des Acetonitrils im ursprünglichen Gradienten. Auch für diese Trennungen wurde die Waters HPLC-Anlage und die VP 250/21 Nucleodur 100-5 C18 EC HPLC-Säule verwendet. Für eine jeweils optimale Trennung musste der Gradient geringfügig bei der Trennung von verschiedenen OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxiden angepasst werden. Durch die Vermessung der in Frage kommenden Fraktionen durch die MS (Direktinjektion) konnten die OPA-derivatisierten Sulfoxide eindeutig identifiziert werden.

<b>Zeit [min]</b>	<b>Eluent A<sub>1</sub> [%]</b>	<b>Eluent B [%]</b>
0	40	60
10	40	60
30	45	55
40	45	55
50	70	30
60	90	10
80	90	10

Tab. 2.6: HPLC-Gradient für die präparative Trennung von OPA-Derivaten aus der Untergattung *Nectaroscordum*

## 2.5 MS-Einstellungen

### 2.5.1 MS Einstellungen bei HPLC-MS-Messungen zur qualitativen Analyse der OPA-derivatisierten Inhaltsstoffe

<b>positive Ionisation</b>		<b>negative Ionisation</b>	
Parameter	Einstellung	Parameter	Einstellung
Auflösung	Unit	Auflösung	Unit
Curtain gas (CUR)	10	Curtain gas (CUR)	-10
Ion spray voltage	5500	Ion spray voltage	-4500
Gas 1 (nebulizer gas)	20	Gas 1 (nebulizer gas)	20
Gas 2 (turbo gas)	0	Gas 2 (turbo gas)	0
Interface heater	200	Interface heater	200
Declustering potential	110	Declustering potential	-110
Entrance potential	11	Entrance potential	-11

Tab. 2.7: MS-Konfiguration für die qualitative Analyse



### 2.5.2 MS/MS Einstellungen zur Analyse von Aromakomponenten

Die Aromakomponenten-Extrakte wurden in 5 mL Methanol zurückgelöst, filtriert (0,2 µm Spritzenfilter) und im Kühlschrank bis zu Messung gelagert. Für die Messung wurde die Lösung und Methanol zur Verdünnung mit der Spritze eingezogen und in die MS injiziert. Die Geräte-Einstellungen für die MS/MS Fragmentierungen der Aromakomponenten sahen wie folgt aus:

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Collision Activated Dissociation Gas (CAD)	1
Cell entrance potential (CEP)	25,42
Collison energy (CE)	22-52
Cell exit potential (CXP)	3
Temperatur (Quelle)	0

Tab. 2.8: MS-Konfiguration für die Aroma-Analyse

### 2.5.3 HPLC-MS Einstellungen für die Trennung und Analyse von Aromakomponenten von *Allium stipitatum*

Der Ethylacetat-Auszug von *Allium stipitatum* wurde auch mit einer HPLC-MS Methode analysiert. Als Trennsäule wurde die 250/2 Nucleodur 100-5 C18 ec-Säule von Macherey-Nagel verwendet. Als Fließmittel wurde ein Methanol (Eluent **A**)/ Wasser (Eluent **B**)-Gradient verwendet. Die Flussrate betrug 0,2 mL/min. Der UV/VIS Detektor wurde auf 220 und 254 nm eingestellt.

<b>Zeit [min]</b>	<b>Eluent A [%]</b>	<b>Eluent B [%]</b>
0	10	90
2	10	90
15	90	10
30	95	5
45	95	5

Tab. 2.9: HPLC-MS-Gradient für die Trennung der Aromakomponenten von *Allium stipitatum*

Die ESI-MS war auf positive Ionisation und einem Scanbereich von 30-500 amu eingestellt. Die weiteren MS-Parameter entsprachen den Werten von **Tab. 2.7**, positive Ionisation.

## 2.6 Synthesen

### 2.6.1 Synthese von Cysteinsulfoxidstandards

Als Kalibrationsstandards und Vergleichssubstanzen für Co-Chromatogramme wurden Cysteinsulfoxide synthetisiert. Hierfür wurde nach der Methode von Keusgen [1999] vorgegangen. Am Beispiel der Synthese des (+)-Alliins wird das Verfahren erklärt.

Im stark alkalischen Milieu wurde L-Cystein mit 2-Propenyl-bromid umgesetzt. Das sich bildende L-Desoxoalliin fällt beim Abkühlen des Ansatzes aus und wird in einer schwach sauren Wasser-Ethanol-Mischung umkristallisiert. Im Anschluss wird es bei Raumtemperatur mit Wasserstoffperoxid oxidiert. Das entstandene racemische Alliin wird durch mehrfache fraktionierte Kristallisation getrennt ((+)-Isomer, Aceton-Wasser; (-)-Isomer, Methanol-Wasser). Dabei erhält man Reinheiten von 95-98 % de. Die Ausbeute in Bezug auf das eingesetzte Desoxoalliin beträgt nur 5 % für das L-(+)-Alliin. Die Verfahren für weitere Sulfoxide laufen nach demselben Schema ab. Allerdings erhält man bei den anderen Sulfoxiden nicht die optische Reinheit, wie man sie bei Alliin vorfindet. Außerdem reagieren manche Verbindungen empfindlicher auf die Oxidierung und werden in einem größeren Maße zersetzt. Hierzu zählen die Standards von S-(2-Pyridyl)-, S-(3-Pyridyl)- und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid.

<b>Cysteinsulfoxid</b>
Methiin
Alliin
Isopropiin
Propiin
2-Butencysteinsulfoxid
3-Butencysteinsulfoxid
Butiin
S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid
S-(3-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid
S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid

Tab. 2.10: hergestellte Cysteinsulfoxidstandards

### 2.6.2 Synthese von Di-2-Pyridylthiosulfonat (Substanz 3a)

Bei der Strukturaufklärung von flüchtigen Substanzen aus Extrakten von *Allium stipitatum*-Zwiebeln wurden mehrere 2-Pyridylderivate gefunden. Zum Vergleich und Ausschluss als Inhaltsstoff wurde das Di-2-Pyridylthiosulfonat synthetisiert. Als Grundlage für die Synthese wurde die Arbeit von Barton und Ramesh [1990] genommen. Aus „Aldrithiol-2“, dem Di-2-Pyridyldisulfid, wurde mit Hilfe von Perjodsäure und Tetraethylammoniumbromid (TEAB) das Thiosulfonat synthetisiert.

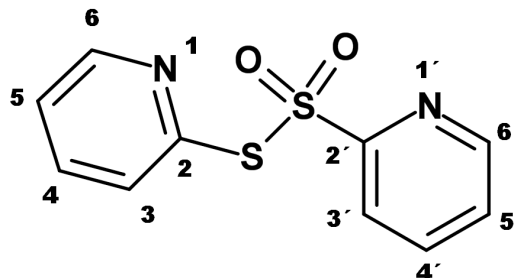


Abb. 2.2: Strukturformel von **Substanz 3a**

<b>Reagensien</b>	<b>eingesetzte Mengen</b>
„Aldrithiol-2“	1,00 g (4,6 mmol)
Perjodsäure	1,14 g (5 mmol)
Tetraethylammoniumbromid	0,5 g (0,25 mmol)

Tab. 2.11: verwendete Reagensien bei der Synthese von **Substanz 3a**

Zu einer gerührten Suspension von Perjodsäure in Chloroform/Wasser (100:1; 20 ml) wurde zuerst TEAB und anschließend „Aldrithiol-2“ hinzugegeben. Diese Mischung wurde bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Mit einer DC-Kontrolle wurde die vollständige Umsetzung der Ausgangssubstanzen überprüft.

Die Mischung wurde filtriert und der Niederschlag mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit gesättigter Natriumcarbonat-Lsg. gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel 60 (Ethylacetat/Hexan, 1:1) gereinigt. Die Ausbeute betrug 90 %.

**2.7 Verwendete Reagensien**

<b>Substanzen</b>	<b>Hersteller</b>
Phosphorsäure 25%	Caelo; Hilden, Deutschland
Ammoniumacetat > 96%, reinst	Carl Roth GmbH + Co. KG; Karlsruhe, Deutschland
di-Natriumhydrogenphosphat > 98% USP, wasserfrei	
Methanol D4 (HDO + D2O) < 0,03%	Euriso-Top®; Gif sur Yvette, Frankreich
2-Methyl-2-propanthiol	Fluka (Sigma-Aldrich Fine Chemicals); Seelze/Deisenhofen, Deutschland
L-Phenylalanin > 99,0%	
L-Isoleucin > 99,5 %	
L-Leucin > 99,5 %	
Methanthiosulfonsäure-S-methylester	
2-Pyridyl-acetylsäure > 99,0 %	
2-Pyridyl-sulfonsäure > 97 %	
Iodacetamid	
Allylbromid	
2-Brom-propan	
1-Butylbromid 99%	
2-Butylbromid 99%	
L-Cysteine	
Aldrithiol-2	
Seesand p.a.	Merck KGaA; Darmstadt, Deutschland
L-Serin für biochemische Zwecke	
L-Arginin für biochemische Zwecke	
L-Glutaminsäure für biochemische Zwecke	
L-Tyrosin für biochemische Zwecke	
L-Alanin für biochemische Zwecke	
L-Glutamin für biochemische Zwecke	

## 2. Materialien & Methoden

<b>Substanzen</b>	<b>Hersteller</b>
L-Asparagin-Monohydrat für biochemische Zwecke	Merck KGaA; Darmstadt, Deutschland
L-Tryptophan für biochemische Zwecke	
L-Valin für biochemische Zwecke	
L-Methionin für biochemische Zwecke	
L-Asparaginsäure für biochemische Zwecke	
Natriumhydroxidplättchen p.a.	
Phthaldialdehyd zur Synthese	
Ethylacetat p.a.	
Natriumsulfat p.a.	
Acetonitril LiChrosolv®	
3-Brompyridin zur Synthese	
1-Brom-propan zur Synthese	
2-Brompyridin zur Synthese	
Methanol HPLC-grade	
Methanol HPLC-MS grade	
Natriumdihydrogenphosphat wasserfrei extra pure	Riedel-de Haën Laborchemikalien GmbH & Co. KG; Seelze, Deutschland

Tab. 2.12: verwendete Reagensien

## 2.8 Verwendete Materialien

<b>Material</b>	<b>Hersteller</b>
Chromafil® PET -45/25 Polyester 0,45 µm	Macherey-Nagel; Düren, Deutschland
VP 250/2 Nucleodur 100-5 C18 EC HPLC-Säule	
VP 250/4 Nucleodur 100-5 C18 EC HPLC-Säule	
VP 250/21 Nucleodur 100-5 C18 EC HPLC-Säule	
Syringe Filter 0,2 µm SFCA	Nalgene®, (Nalge Nunc International); Rochester, USA
Faltenfilter ø 150 mm	Schleicher & Schuell Microscience GmbH; Dassel, Deutschland

Tab. 2.13: verwendete Materialien

## 2.9 Verwendete Geräte

<b>Geräte</b>	<b>Hersteller</b>
Polymax 1040 Schwenker	Heidolph-Instruments, Kehlheim, Deutschland
Laborota 4010 digital	Heidolph-Instruments, Kehlheim, Deutschland
Microprocessor pH/ION Meter pMX 3000	VWR, Darmstadt, Deutschland
Merck Hitachi 7000 HPLC-System	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Waters HPLC-System (600E System Controller, 991 Waters PDA)	Waters, Milford, USA
Shimadzu LC 20 HPLC-System	Shimadzu, Kyoto, Japan
QTrap 2000, Turbolonspray Ion Source (ESI-MS)	Applied Biosystems/MDS Sciex, Toronto, Canada
JEOL-ECA 500 NMR-Spektrometer	Jeol, Tokyo, Japan
Micromass Autospec, HR-ESI-MS	Micromass, Manchester, England

## 2. Materialien & Methoden

<b><i>Geräte</i></b>	<b><i>Hersteller</i></b>
Finnigan LTQ-FT hybrid Massenspektrometer	ThermoFischer, Waltham, USA
Shimadzu UV-2401 PC	Shimadzu, Kyoto, Japan
Jasco DIP-370 Digital-Photometer	Jasco, Zimmern, Deutschland
Bruker Alpha-P FT-IR	Bruker, Ettlingen, Deutschland
Lyovac GT Lyophilisator	Leybold-Heraeus GmbH, Hanau, Deutschland

Tab. 2.14: verwendete Geräte

## **3. Ergebnisse**

### **3.1 Analyse von OPA derivatisierten Inhaltsstoffen**

Die Trennung der Cysteinsulfoxide und Aminosäuren ohne eine Vorsäulenderivatisierung war nicht möglich. Darum musste eine Vorsäulenderivatisierung mit OPA durchgeführt werden.

Um die neu entwickelte Strukturaufklärungsmethode mittels OPA-Derivate zu validieren, wurde zuerst ein bekannter Stoff, das (+)-Alliin, mit Hilfe dieser Methode aufgeklärt. Das OPA-derivatisierte (+)-Alliin wurde nach der üblichen Methode (siehe **2.6.1**) hergestellt und dann nach den folgenden Punkten weiterbehandelt.

#### **3.1.1 Vorversuche**

##### **3.1.1.1 Isolierung von OPA derivatisierten (+)-Alliin**

Zuerst wurden 50 mg des (+)-Alliin Standards mit 12,5 mL frisch hergestellter OPA-Reagens und zusätzlichen 150 µL 2-Methylpropanthiol versetzt. Dieses Gemisch wurde für eine halbe Stunde im Dunkeln inkubiert. Das Gemisch wurde bei 30 °C Wasserbadtemperatur zur Trockne eingengt. Im Anschluss wurde der Rückstand mit 1,5 mL Methanol und 1,5 mL 50 mM Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 zurückgelöst. Ein weißer unlöslicher Rest blieb am Boden des Kolbens, nach dem Dekantieren des Überstandes wurde der weiße unlösliche Rest auf Borat getestet. Er zeigte die grünliche Färbung bei Zugabe von Schwefelsäure und Methanol und anschließendem Entzünden in einer Tiegelchale. Der überschüssige Boratpuffer schien beim Rücklösen ausgefallen zu sein.

Der Überstand wurde durch einen 0,45 µm Celluloseacetatfilter filtriert und in 3 gleichen Portionen zu 500 µL in die präparative HPLC eingespritzt. Mittels eines einfachen Fließmittelgradienten von 90% 50 mM Ammoniumacetatpuffer pH 6.5 und 10 % Methanol, auf 10 % Ammoniumacetatpuffer und 90 % Methanols innerhalb von 45 min, wurde das OPA-derivatisierte Alliin abgetrennt. Durch die Einstellung des UV-Detektors auf 344 nm konnte der Hauptpeak des OPA-derivatisierten Alliins klar identifiziert werden. Die OPA-Alliin-Fractionen der Trennungen wurden vereinigt und bei maximal 30 °C bis zur Trockne eingengt. Im Anschluss wurde der Rückstand noch für 2 Stunden an einer Vakuumpumpe einem Hochvakuum ausgesetzt. Nach Versetzen mit Methanol D<sub>4</sub> wurde der gelöste Rückstand mit NMR-Methoden untersucht. Es wurde ein <sup>1</sup>H- und ein <sup>13</sup>C-NMR angefertigt.



Die Signale der Protonen und Kohlenstoffe des OPA-derivatisierten (+)-Alliins konnten eindeutig zugeordnet werden und zeigten Unterschiede zu den bereits bekannten Daten des (+)-Alliins [Keusgen 1999].

Außerdem zeigten sich alle Signale des Isoindol- und des Butyl-Restes der OPA-Derivatisierungsreagens. Diese Signale konnten bei allen weiteren Strukturaufklärungen als Marker eingesetzt werden.

#### 3.1.1.2 Strukturaufklärung von OPA-derivatisierten Sulfoxidstandards

Zunächst musste geklärt werden, ob die Signale des Isoindol-Ringsystems und des t-Butyl-Restes eindeutig in den NMR-Messungen identifiziert werden konnten.

Sowohl beim OPA-derivatisierten (+)-Alliin (**A**) als auch bei einem 3-Butenyl-Cysteinsulfoxidstandard (**B**), der ebenso wie das (+)-Alliin (vergl. 3.1.1) aufgearbeitet wurde, konnten diese Signale in  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen identifiziert werden.

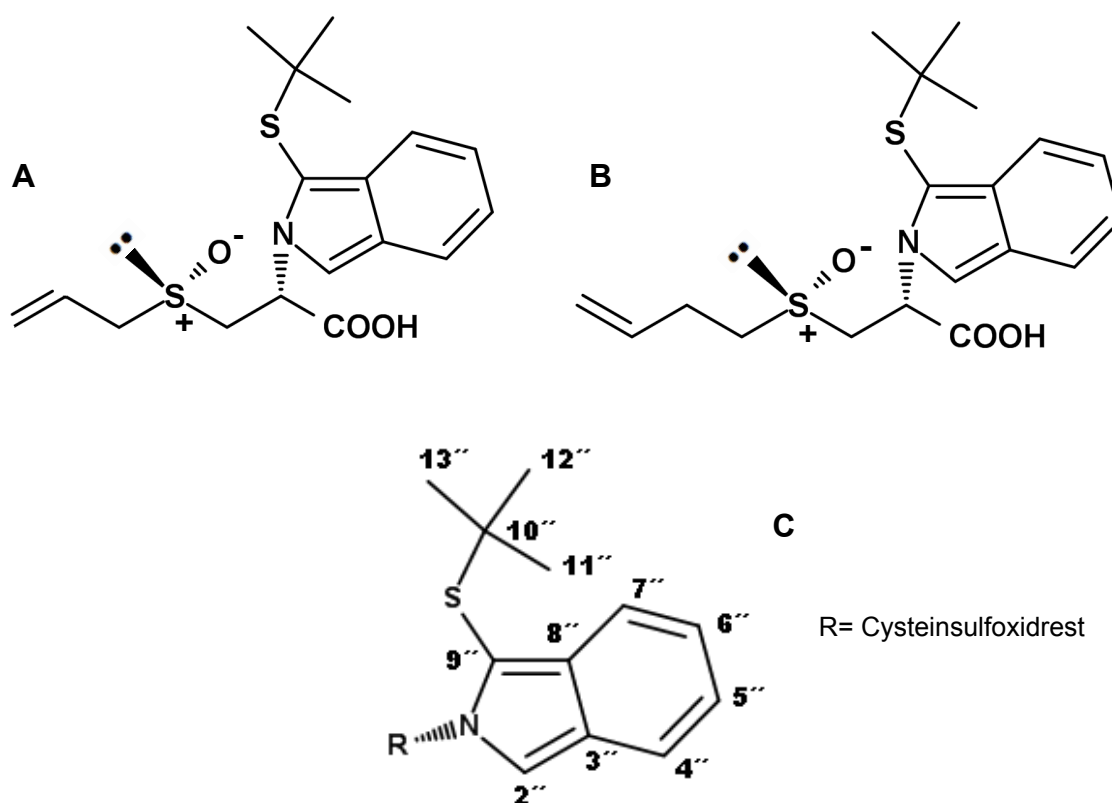


Abb. 3.1: OPA-derivatisiertes Alliin (**A**), OPA-derivatisiertes (3-Butenyl)-Cysteinsulfoxid (**B**) und ihr Isoindolsystem (**C**)

### 3. Ergebnisse

Nr.	A (Methanol D4) [ppm]		Nr.	B (Methanol D4) [ppm]	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
1	-	-	1	-	-
2	7,66 (s, 1)	114,8	2	7,67 (s,1)	114,8
3	-	124,8	3	-	124,8
4	7,50 (td, 1, $J = 8,31$ Hz)	120,1	4	7,50 (td, 1, $J = 8,31$ Hz)	120,1
5	6,88 (dt, 1, $J = 6,59, 8,31$ Hz)	120,8	5	6,88 (dt, 1, $J = 6,30, 8,31$ Hz)	120,8
6	6,94 (dt, 1, $J = 6,30, 8,59$ Hz)	121,9	6	6,94 (dt, 1, $J = 6,87, 8,59$ Hz)	121,8
7	7,59 (td, 1, $J = 8,59$ Hz)	120,0	7	7,59 (td, 1, $J = 8,59$ Hz)	120,0
8	-	131,0	8	-	131,0
9	-	109,7	9	-	110,4
10	-	-	10	-	-
11	-	50,0	11	-	49,9
12,13,14	1,25 (s, 9)	30,3	12,13,14	1,25 (s, 9)	30,2

Tab. 3.1: NMR-Daten des OPA-Restes bei den derivatisierten Sulfoxidstandards (+)-Alliin und 3-Butenyl-Cysteinsulfoxid; chemische Verschiebungen in ppm

### 3. Ergebnisse

Ein Vorgang, der bei einer längeren Lagerung der Proben in deuteriertem Methanol zu beobachten war, war der Austausch des Protons an Position **2** des Isoindolringes durch ein Deuterium. Durch mehrmaliges Waschen der Probe konnte man diesen Austausch wieder rückgängig machen. Andere Protonen des Isoindolringes oder des t-Butyl-Restes waren nicht von einem Deuteriumaustausch betroffen. Falls dieses Problem auftrat, war das Signal des Protons an Position **2** in Relation zu den anderen Protonen deutlich kleiner. Durch die Anwendung von HMBC-NMR-Messungen konnte der Kohlenstoff an der Position 2 auch nachgewiesen werden, falls das Protonensignal an Position 2 verschwunden war.

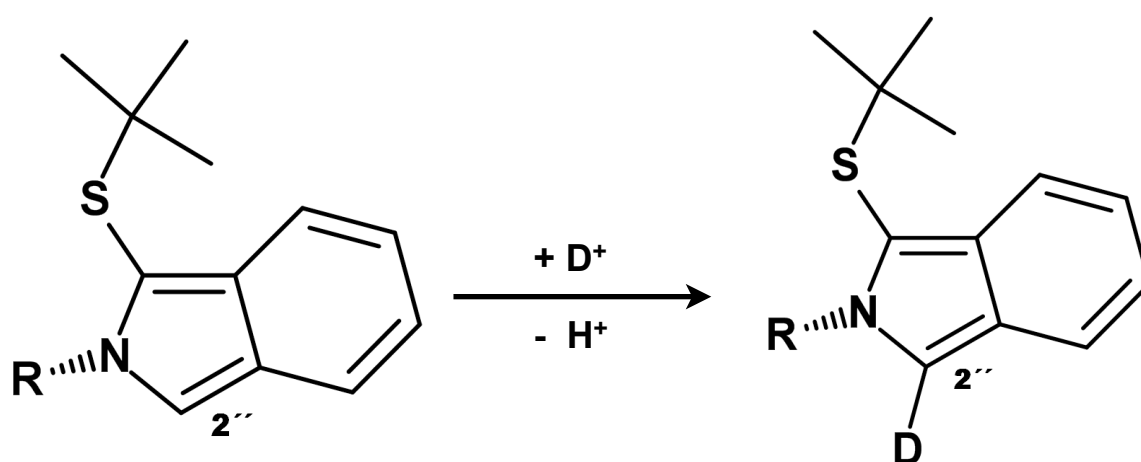


Abb. 3.2: Schema des Deuterium-Austausches.

Die Signale des Isoindolringes und des t-Butyl-Restes konnten als qualitativer und quantitativer Marker bei  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Messungen verwendet werden, um zu sehen ob die Reaktion und die präparative Trennung erfolgreich verlaufen waren.

#### **3.1.2 *Allium stipitatum***

##### **3.1.2.1 Isolierung des OPA-Derivats vom (+)-S-(2-Pyridyl)-L-Cysteinsulfoxid**

Die erste Strukturaufklärung mit einer unbekannten OPA-derivatisierten Substanz befasste sich mit dem bereits von Vogt [2008] durch MS/MS-Fragmentierungsexperimente teilweise diskutierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid aus *Allium stipitatum*. Neben *Allium stipitatum* wurde dieses Sulfoxid durch HPLC-MS Messungen auch in *Allium altissimum*, einer zur selben Sektion wie *Allium stipitatum* gehörenden Art, nachgewiesen.

Die Isolierung des derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides wurde nach den aufgestellten Prinzipien (3.1.1) verfolgt. Einige kleinere Modifikationen wurden aber eingeführt. Die ersten OPA-Derivate zeigten eine starke Veränderung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bei mehrmaliger Messung. Um diesen offensichtlichen Abbau, bzw. eine Modifikation der OPA-Derivate zu unterdrücken, wurde zu dem Derivatisierungsansatz Iodacetamid (1 M) hinzugegeben. Dieses reagiert mit freien Thiolgruppen.

Durch die Deaktivierung von freien Thiolgruppen sollten Nebenreaktionen minimiert werden. *Allium stipitatum*-Zwiebeln (105 g) wurden nach der Methode 2.1.2 extrahiert. Im Anschluss wurde der eingeeengte Extrakt mit 30 mL OPA-Reagens und 300 µL t-Butylthiol versetzt. Nach einer halben Stunde wurden 500 µL IAA-Lsg. hinzugegeben und nach weiteren 3 min Inkubationszeit durch einen 0,45 µm-Spritzenfilter filtriert. Der Ansatz wurde vorsichtig bei 30°C bis zur Trockne eingeeengt und bei -20 °C gelagert. Kurz vor der präparativen Trennung wurde der Kolben aus dem Gefrierfach geholt und der Rückstand in 5 mL Methanol zurückgelöst. Die Trennung des OPA-derivatisierten Sulfoxides erfolgte durch Fraktionierung mittels präparativer HPLC (Gradient: Tab. 2.5). Die Zuordnung der Fraktionen und der darin enthaltenen Substanzen erfolgte durch MS-Messungen der Fraktionsproben (Direktinjektion). Nach dem Einengen der identifizierten Fraktion bei maximal 30°C und dem weiteren Trocknen des Extraktes unter Hochvakuum für einige zusätzliche Stunden wurde der Extrakt bei -20 °C eingefroren.

##### **3.1.2.2 Strukturaufklärung des derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides**

Anja Vogt führte bereits MS/MS-Fragmentierungen des underivatisierten Sulfoxides durch, die auf ein Cysteingrundgerüst und einen Pyridinring hindeuteten, des Weiteren auf ein Molekül, das zwei Stickstoffatome enthalten muss, da die Masse des Moleküls 214 g/mol (*m/z* 215, positive Ionisierung) betrug. Dieses MS/MS-Fragmentierungsmuster des Sulfoxides konnte erfolgreich reproduziert werden.

### 3. Ergebnisse

Als zusätzliches MS-Experiment wurde eine HR-ESI-Messung des derivatisierten Cysteinsulfoxides durchgeführt. Diese HR-MS-Messung ließ auf ein Molekül mit der Summenformel  $C_{20}H_{22}S_2O_3N_2$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  403,1144 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  403,1145. Auch die ermittelte Masse des Natriumadduktes von  $[M+Na]^+$  425,0964 stimmte exakt mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+Na]^+$  überein. Diese Summenformel passt zu einem derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid. Die Position der Substitution am Pyridinring und die stereochemischen Eigenschaften wurden durch die folgenden photometrischen, NMR- und FT-IR-Messungen ermittelt.

Der Extrakt wurde in Acetonitril D3 gelöst und es wurden  $^1H$ -,  $^{13}C$ -, HH-COSY-, HMQC-, HMBC- und NOESY-NMR-Messungen durchgeführt. Folgende Protonen- und Kohlenstoffsignale konnten durch HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Messungen nachgewiesen werden.

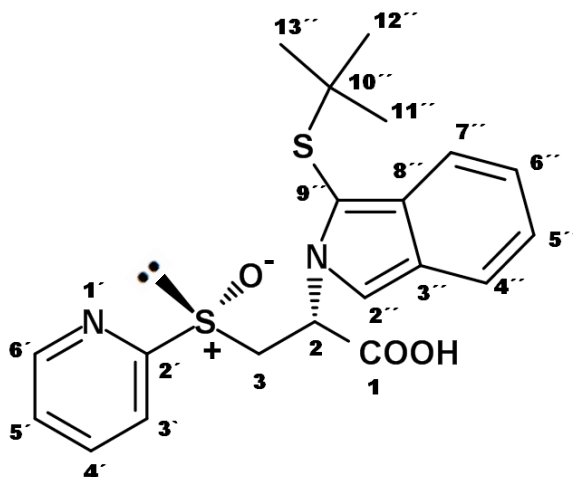


Abb. 3.3: Struktur des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides (**Substanz A**)

### 3. Ergebnisse

Nr.	Substanz A(Acetonitril D3) [ppm]	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
1	-	172,3
2	5,84 (dd, 1, J = 10,02, 4,58 Hz)	59,3
3	3,56 (dd, 1, J = 14,03, 10,02 Hz) 3,89 (dd, 1, J = 14,03, 4,58 Hz)	35,5
1'	-	-
2'	-	151,7
3'	7,43 (d, 1, J = 8,02 Hz)	126,8
4'	7,29 (dt, 1, J = 7,73, 8,02 Hz)	122,7
5'	7,07 (dt, 1, J = 6,30, 7,45 Hz)	121,0
6'	8,13 (dd, 1, J = 6,30 Hz)	138,7
1''	-	-
2''	7,67 (s, 1)	115,2
3''	-	124,5
4''	7,5 (d, 1, J = 8,59 Hz)	120,4
5''	6,88 (dt, 1, J = 0,86, 8,31 Hz)	120,9
6''	6,96 (dt, 1, J = 0,86, 8,31 Hz)	122,1
7''	7,58 (dd, 1, J = 0,86, 8,59 Hz)	120,0
8''	-	130,6
9''	-	110,6
10''	-	-
11''	-	49,7
12'',13'',14''	1,14 (s, 9)	30,3

Tab. 3.2: NMR-Daten des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides (**Substanz A**); chemische Verschiebungen in ppm

Die erwarteten Signale des Isoindolrings und des t-Butyl-Restes traten auf. Daneben waren die restlichen Protonen und Kohlenstoffsignale zu sehen und aufgrund ihrer Wechselwirkungen in 2D-NMR-Messungen einzuordnen.

### 3. Ergebnisse

Auffällig war die niedrige Verschiebung des **C3**, dieser Kohlenstoff sollte stärker entschirmt sein und eine Verschiebung von ca. 55 ppm zeigen. Energieminimaberechnungen für das Molekül lieferten eine Erklärung hierfür (siehe 4.6)

Die Ergebnisse der HH-COSY und HMBC-Messungen ergaben eindeutig eine Substitution des Pyridinringes am **C2**.

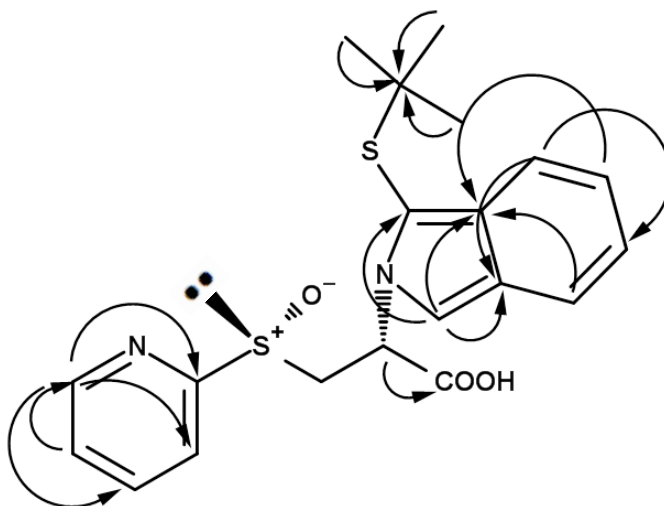


Abb. 3.4 Korrelationen nachgewiesen mit HMBC-Messungen

Die Stereochemie des Moleküls konnte ebenfalls größtenteils mittels NMR-Messungen ermittelt werden. Durch den Vergleich mit NMR-Daten von underivatisiertem (+)-und (-)-Alliin kann eine Aussage getroffen werden. Die Protonen an Position 3 des Cysteingrundgerüsts zeigten bei **Substanz A** einen deutlichen Unterschied in der Verschiebung von 3,56 ppm und 3,89 ppm. Bei (+)-Alliin zeigen die beiden Protonen eine Verschiebung von 0,2 ppm zueinander, während die Signale bei (-)-Alliin zusammenfallen [Keusgen 1999]. Die Verschiebung von 0,33 ppm bei **Substanz A** ließ auf das (+)-Isomer schließen.

Die Daten aus der FT-IR-Messung unterstützen die Aussage, dass es sich um ein (+)-Isomer handelt. Die mittelstarke Bande bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  steht für die S=O Deformationsschwingung eines (+)-Sulfoxidisomers. Bei einem (-)-Sulfoxidisomer ist die S=O Bande hin zu kleineren Wellenzahlen als  $1000\text{ cm}^{-1}$  verschoben [Koch und Keusgen 1998]. Durch Spuren von Ammoniumacetat in der Lösung ist eine Protonierung am Stickstoff des Pyridinringes möglich, was die Banden einer N-H Valenz- und Deformationsschwingung erklärt (siehe **Tab. 3.3**).

### 3. Ergebnisse

Das Fehlen der typischen Valenzschwingungen für freie Aminosäuren bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  und  $2150\text{ cm}^{-1}$  zeigte die Stabilität der OPA-Derivatisierung. Von anderen Cysteinsulfoxiden sind auch  $\gamma$ -Glutamylderivate beschrieben [Mütsch-Eckner et al. 1992]. Von diesem Pyridin-Cysteinsulfoxid konnte in keiner der untersuchten Proben ein  $\gamma$ -Glutamylderivat nachgewiesen werden.

<b>Wellen- zahl [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Intensität</b>	<b>funktionelle Gruppe</b>	<b>UV- Maxima [nm]</b>
3187	m	$\nu$ N-H (Pyridin)	233
3013	m	$\nu$ C=C-H	320
2858	m	$\nu$ CH <sub>2</sub>	335
1694	m	$\nu$ C=O	–
1544	m	$\delta$ N-H	–
1402	s	$\delta$ CH <sub>2</sub> $\delta$ C-O-H	–
1366	s	$\delta$ O-H	–
1269	m	$\nu$ C-N	–
1015	m	$\delta$ S=O	–
658	s	$\delta$ O-H	–

Tab. 3.3: wichtige IR-Banden des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]



### 3.1.3 Untergattung *Nectaroscordum*

#### 3.1.3.1 Isolierung der derivatisierten Cystein-Derivate aus *Allium sicutum* und *Allium tripedale*

Mit dem Trennverfahren, das unter (2.4.4) beschrieben ist, wurden drei verschiedene Fraktionen aus OPA-derivatisierten Extrakten von Zwiebeln der Untergattung *Nectaroscordum* (30,3 g) isoliert und für die folgenden Strukturaufklärungsmethoden aufbereitet und analysiert.

#### 3.1.3.2 Strukturaufklärung der derivatisierten Cystein Derivate aus *Allium sicutum* und *Allium tripedale*

Eine der Substanzen (**Nectaros 1**), die in Proben von *Allium sicutum* und *Allium tripedale* gefunden werden konnte, wies Ähnlichkeiten zu dem bereits bekannten (+)-Butiin auf [Kubec 2002]. Zum einen ergab sich eine nur um ca. 4 min kürzere Retentionszeit in HPLC-Experimenten im Vergleich zu (+)-Butiin. Dieser Unterschied war relativ identisch zu der Retentionszeitverschiebung zwischen (+)-Alliin und (+)-Propiin. Zum anderen zeigten sich Ähnlichkeiten in MS/MS Messungen der underivatisierten Ausgangssubstanz. **Nectaros 1** wies ein nur um zwei atomare Masseneinheiten kleineres Molekülgewicht (MS) und ein um zwei Masseneinheiten kleineres Sulfoxidfragment (MS/MS) im Vergleich zu (+)-Butiin auf. Diese Indizien legten ein Butenyl-Cysteinsulfoxid nahe. Die Butenylsulfoxide, bei denen die Doppelbindung an Position 2' bzw. 3' des Butenylrestes lokalisiert sind, konnten synthetisiert und mit OPA derivatisiert werden. Diese wurden *Allium tripedale* Proben zugesetzt und die Co-Chromatogramme im Vergleich zu den Chromatogrammen ohne die Standards ausgewertet. Die beiden Butenyl-Standards zeigten eine deutlich kürzere Retentionszeit als der Peak, der **Nectaros 1** zugeordnet werden konnte.

Substanz	Rt [min]
Nectaros 1	59
2-Butenyl-Cysteinsulfoxid	54
3-Butenyl-Cysteinsulfoxid	43

Tab. 3.4: HPLC-Retentionszeiten von Nectaros 1 und Butenyl-Cysteinsulfoxidstandards

Dies war ein deutliches Indiz dafür, dass **Nectaros 1** ein S-(1-Butenyl)-Cysteinsulfoxid sein müsste. Neben dieser Substanz zeigten sich noch zwei weitere Substanzen (**Nectaros 2**, **Nectaros 3**) mit einem ähnlichem Fragmentierungsmuster in MS/MS-Experimenten. **Nectaros 2** zeigte eine Massendifferenz und eine Retentionszeit, die auf das  $\gamma$ -Glutamylderivat von **Nectaros 1** hindeutete. **Nectaros 3** zeigte eine Massendifferenz von -16 amu im Vergleich zu **Nectaros 2** und eine erhöhte Retentionszeit.

Diese Fakten deuteten auf ein  $\gamma$ -Glutamylcystein hin. Alle drei Substanzen wurden analog zu dem S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid als OPA-Derivate nach der bekannten Methode (Tab. 2.6) aus Zwiebeln der Untergattung *Nectaroscordum* präparativ isoliert und mittels photometrischen, MS/MS-, HR-ESI-MS- und FT-IR-Messungen charakterisiert.

Substanz	Rt [min]
<b>Nectaros 1</b>	59
<b>Nectaros 2</b>	7
<b>Nectaros 3</b>	42

Tab. 3.5: HPLC-Retentionszeiten der neu identifizierten Cysteinsulfoxiden in *Nectaroscordum*-Arten

#### 3.1.3.2.1 Strukturaufklärung von **Nectaros 1** (OPA-Derivat des (+)S-(1-Butenyl)-L-Cysteinsulfoxid)

**Nectaros 1** wurde zuerst analysiert. Die MS-Messungen zeigten ein Molekül mit einer ungeraden Anzahl an Stickstoffen, da es eine Masse von 379 g/mol ( $m/z$  380, positive Ionisierung) besaß. Als zusätzliches MS-Experiment wurde eine HR-ESI-Messung des derivatisierten Cysteinsulfoxides durchgeführt. Diese HR-MS-Messung ließ auf ein Molekül mit der Summenformel  $C_{19}H_{25}S_2O_3N_1$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  380,1373 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  380,1354. Diese Summenformel passt zu einem derivatisierten Butenyl-Cysteinsulfoxid. **Nectaros 1** wurde außerdem underivatisiert mittels MS/MS-Fragmentierungen analysiert. Hierbei ergaben sich zwei spezifische Fragmente. Zum einen im positiven Ionisationsmodus das Fragment  $m/z$  88  $[m+H]^+$  (88% relative Intensität). Dieses wurde auch schon bei der Fragmentierung von weiteren Cysteinsulfoxiden gefunden und entspricht dem Cysteinrest [Vogt 2008]. Zum anderen wurde im negativen Ionisationsmodus das Fragment  $m/z$  103  $[m]^-$  (68% relative Intensität) identifiziert. Dieses Fragment entspricht einem negativ geladenen 1-Butenyl-Sulfoxidrest.

### 3. Ergebnisse

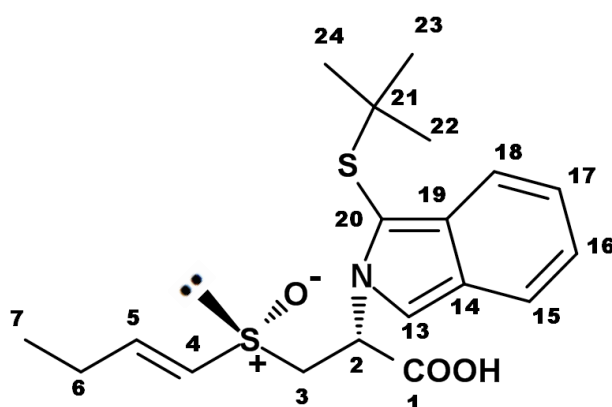


Abb. 3.5: Struktur von **Nectaros 1**

Die Position der Doppelbindung im Butenylrest und die stereochemischen Eigenschaften wurden durch die folgenden photometrischen, NMR- und FT-IR-Messungen ermittelt.

Der Extrakt wurde in Methanol D4 gelöst und es wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, HH-COSY-, HMQC- und HMBC-NMR-Messungen durchgeführt. Es ergaben sich die folgenden Protonen- und Kohlenstoffsignale, die, nachgewiesen durch HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Messungen, Wechselwirkungen aufwiesen.

Nr.	Nectaros 1 (Methanol D4) [ppm]	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
1	-	173,2
2	5,99 (dd, 1, $J = 6,01, 15,18$ Hz)	55,8
3	3,53 (dd, 1, $J = 10,02, 13,46$ Hz) 3,85 (dd, 1, $J = 4,87, 13,46$ Hz)	58,3
4	6,08 (d, 1, $J = 15,18$ Hz)	129,3
5	6,32 (tt, 1, $J = 6,01, 15,18$ Hz)	144,6
6	2,00 (m, 2)	24,9
7	0,87 (t, 3, $J = 7,45$ Hz)	10,9
13	7,70 (s, 1)	114,6
14	-	125,0

### 3. Ergebnisse

Nr.	Nectaros 1 (Methanol D4) [ppm]	
15	7,50 (d, 1, $J = 8,31$ Hz)	120,1
16	6,88 (dd, 1, $J = 6,59, 8,31$ Hz)	120,4
17	6,96 (dd, 1, $J = 6,59, 8,31$ Hz)	121,9
18	7,57 (d, 1, $J = 8,31$ Hz)	120,2
19	-	131,2
20	-	110,2
21	-	50,3
22, 23, 24	1,23 (s, 9)	30,3

Tab. 3.6: NMR-Daten von **Nectaros 1**; chemische Verschiebungen in ppm

Wellen- zahl	Intensität	funktionelle Gruppe	UV-Maxima [nm]
2962	m	$\nu$ CH, CH <sub>2</sub>	202
2929	m	$\nu$ CH, CH <sub>2</sub>	231
2897	m	$\nu$ CH, CH <sub>2</sub>	298
1615	w	$\nu$ C=O	337
1549	s	$\nu$ C-N	-
1456	s	$\delta$ CH <sub>3</sub>	-
1408	s	$\delta$ CH <sub>2</sub> $\delta$ C-O-H	-
1365	m	$\delta$ O-H	-
1236	m	$\nu$ C-N	-
1015	s	$\delta$ S=O	-

Tab. 3.7: wichtige IR-Banden von **Nectaros 1**; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]

Die Signale des Isoindolringes und des t-Butyl-Restes wurden eindeutig identifiziert. Die Signale der Kohlenstoffe und der Protonen des Cysteinrestes zeigten die erwarteten Korrelationen und NMR-Verschiebungen. Die Frage, ob es sich bei **Nectaros 1** um ein S-(1-Butenyl)-Cysteinsulfoxid handelt, konnte eindeutig geklärt werden.

Es zeigten sich  $^1\text{H}$ -NMR Korrelationen, die eindeutig einen 1-Butenyl-Rest bewiesen. Sowohl die HH-COSY-Kopplungen, als auch die relativen Integrale der koppelnden Protonen bewiesen die Struktur. Die Kopplungskonstante der Protonen von C4 und C5 von 15,18 Hz liegt sehr nahe bei der Kopplungskonstante von 15,4 Hz der vergleichbaren Protonen bei trans-Isoalliin [Hughes et al. 2005]. Die Doppelbindung im 1-Butenyl-Rest von **Nectaros 1** ist trans-konfiguriert. Die Konformation des Schwefels konnte durch die Kopplungen der Protonen vom C3 und die eindeutige S=O Bande bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  in der IR-Messung nachgewiesen werden.

Es handelt sich um das (+)-S-(1-Butenyl)-L-Cysteinsulfoxid. Dieses kann in Analogie zu Isoalliin auch als **Homoisoalliin** benannt werden.

#### 3.1.3.2.2 Strukturaufklärung von Nectaros 2 (OPA-Derivat des $\gamma$ -Glutamyl-(+)-S-(1-Butenyl)-L-Cysteinsulfoxid)

Vor der Analyse der Substanz **Nectaros 2** wurde vermutet, dass es sich bei **Nectaros 2** um das  $\gamma$ -Glutamylderivat von **Nectaros 1** handelte. Diese Vermutung wurde durch die Massendifferenz zu **Nectaros 1** und der unterschiedlichen Retentionszeit begründet. So wies die Masse von 508 g/mol ( $m/z$  509 positive Ionisierung) auf ein Molekül mit einer geraden Anzahl an Stickstoffatomen hin.

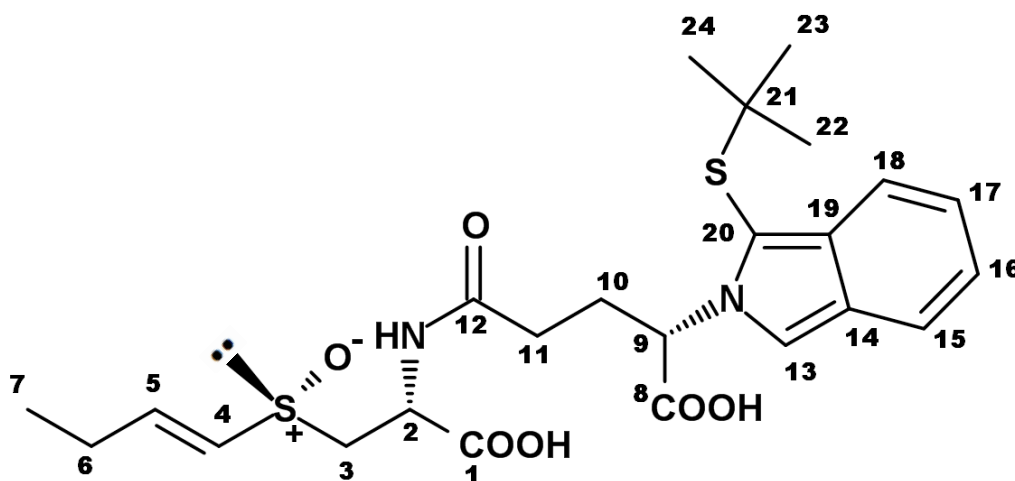


Abb. 3.6: Struktur von **Nectaros 2**

Die MS-Untersuchungen von underivatisierten **Nectaros 2** ergaben die beiden typischen Fragmente ( $m/z$  88 [ $m+H$ ] $^+$ ,  $m/z$  103 [ $m$ ] $^-$ ). Die HR-MS-Messung des **Nectaros 2** ließ auf ein

### 3. Ergebnisse

Molekül mit der Summenformel  $C_{24}H_{32}S_2O_6N_2$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  509,1776 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  509,1780.

Nr.	Nectaros 2 (Methanol D4) [ppm]	
	$^1H$	$^{13}C$
1	-	177,7
2	4,39 (dd, 1, $J = 4,56, 9,16$ Hz)	49,9
3	3,14 (dd, 1, $J = 2,58, 9,16$ Hz) 3,31 (dd, 1, $J = 2,58, 13,46$ Hz)	58,1
4	6,46 (d, 1, $J = 15,32$ Hz)	131,1
5	6,57 (tt, 1, $J = 6,30, 15,32$ Hz)	145,2
6	2,28 (m, 2)	25,2
7	1,09 (t, 3, $J = 7,16$ Hz)	11,5
8	-	176,8
9	5,71 (dd, 1, $J = 5,15, 10,31$ Hz)	70,0
10	2,30 (m, 1), 2,65 (m, 1)	31,2
11	2,15 (m, 1), 2,37 (m, 1)	33,1
12	-	177,3
13	7,70 (s, 1)	114,8
14	-	125,1
15	7,51 (d, 1, $J = 8,59$ Hz)	120,3
16	6,85 (dd, 1, $J = 6,30, 8,59$ Hz)	120,4
17	6,91 (dd, 1, $J = 6,30, 8,59$ Hz)	121,8
18	7,58 (d, 1, $J = 8,59$ Hz)	120,1
19	-	131,0
20	-	109,2
21	-	49,8
22, 23, 24	1,23 (s, 9)	30,3

Tab. 3.8: NMR-Daten von **Nectaros 2**; chemische Verschiebungen in ppm

### 3. Ergebnisse

Diese Summenformel passt zu einem derivatisierten  $\gamma$ -Glutamyl-S-(1-Butenyl)-Cysteinsulfoxid. Zur Identifizierung der Molekülstruktur wurden NMR-Messungen durchgeführt. Hierfür wurde der Extrakt von **Nectaros 2** in Methanol D4 gelöst. Es wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Messungen gemacht.

Die erwarteten NMR-Signale des Isoindolringes und des t-Butylrestes waren klar erkennbar. Des Weiteren zeigten sich auch die Signale des 1-Butenylrestes und des Cysteins. Daneben zeigten sich 5 weitere Kohlenstoffsignale und Signale von 5 weiteren Protonen. Die Verschiebungen und Signalaufspaltungen der zusätzlichen Protonen ließen auf eine  $\gamma$ -Glutamylstruktur schließen. Außerdem zeigten sich eindeutige HMBC-Korrelationen zwischen Signalen des Isoindolringes und des  $\gamma$ -Glutamyls. Dadurch war bewiesen, dass es sich bei **Nectaros 2** um das  $\gamma$ -Glutamyl-Derivat des S-(1-Butenyl)-Cysteinsulfoxides handelte.

Die Kopplungskonstante zwischen den Protonen C4 und C5 von 15,32 Hz bewies das trans-Isomer. Eine Verschiebung der C3-Protonen von 0,16 ppm und eine starke IR-Bande bei  $1013\text{ cm}^{-1}$  zeigten, dass es sich, wie bei dem (+)-S-(1-Butenyl)-L-Cysteinsulfoxid, auch bei dem  $\gamma$ -Glutamyl-S-(1-Butenyl)-L-Cysteinsulfoxid um das (+)-Isomer des Cysteinsulfoxides handelte.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	funktionelle Gruppe	UV-Maxima [nm]
3183	m	$\nu$ N-H	202
3012	m	$\nu$ CH, CH <sub>2</sub>	232
2915	m	$\nu$ CH, CH <sub>2</sub>	284
2938	m	$\nu$ CH, CH <sub>2</sub>	298
1698	w	$\nu$ C=O	336
1541	s	$\delta$ N-H	–
1399	s	$\delta$ C-O-H	–
1266	s	$\delta$ CH <sub>2</sub> $\nu$ C-O	–
1013	m	$\delta$ S=O	–

Tab. 3.9: wichtige IR-Banden von **Nectaros 2**; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]

### 3.1.3.2.3 Strukturaufklärung von Nectaros 3 (OPA-Derivat des $\gamma$ -Glutamyl-S-(1-Butenyl)-L-Cysteinsulfoxid)

Bei den Experimenten mit **Nectaros 3** zeigten sich Unterschiede zu **Nectaros 1** und **2**. **Nectaros 3** hatte eine deutlich höhere Retentionszeit auf RP-Säulen als **Nectaros 2**, was auf eine niedrigere Polarität hinwies. Die MS-Messungen wiesen auf ein Molekül mit einer Masse von 492 g/mol ( $m/z$  493, positive Ionisierung) hin und damit auf ein Molekül mit einer geraden Anzahl an Stickstoffen. Außerdem betrug die Massendifferenz zu **Nectaros 2** -16 amu. Dies deutete auf eine Substanz mit einem Sauerstoff weniger als **Nectaros 2** hin. Die HR-MS-Messung des **Nectaros 3** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel  $C_{24}H_{32}S_2O_5N_2$  schließen und bestätigte damit die Vermutung. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  493,1819 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  493,1831. Der Großteil der Strukturaufklärung erfolgte durch NMR-Messungen. Hier wurden  $^1H$ -,  $^{13}C$ -, HH-COSY- und HMQC-Messungen durchgeführt.

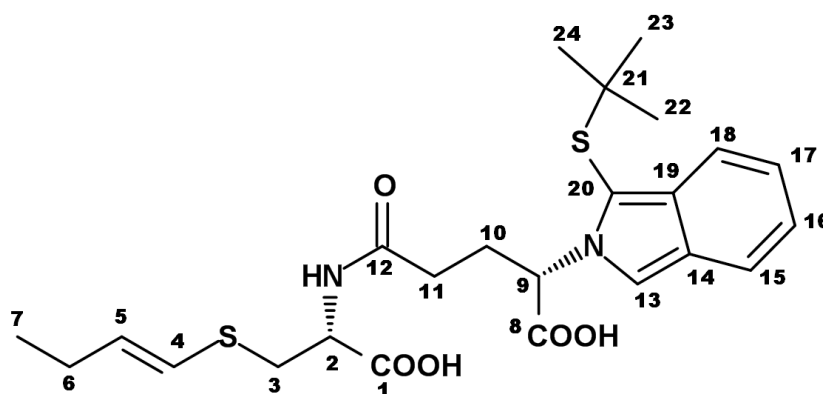


Abb. 3.7 Struktur von **Nectaros 3**

Es zeigten sich die erwarteten Signale mit den zugehörigen Verschiebungen und Kopplungen des OPA-Restes. Diese waren fast exakt mit denen von **Nectaros 2** vergleichbar. Im HH-COSY zeigten sich die erwarteten Kopplungen für Protonen des 1-Butenylrest, der Cysteingrundstruktur und des  $\gamma$ -Glutamyls. Die Verschiebungen der Protonen des C3, C4 und des C5 zeigten deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Verschiebungen derselben Protonen bei **Nectaros 2**. Der Unterschied der Verschiebungen der Protonen am C3 betrug bei **Nectaros 2** 0,16 ppm. Bei **Nectaros 3** betrug der Unterschied 1,2 ppm. Die Signale der Protonen am C4 (5,96 ppm) und C5 (5,65 ppm) waren weniger stark ins Tieffeld verschoben als bei **Nectaros 2** (C4, 6,46 ppm; C5, 6,57 ppm).



### 3. Ergebnisse

Nr.	Nectaros 3 (Methanol D4) [ppm]	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
1	-	176,9
2	4,49 (dd, 1, $J = 3,15, 7,16$ Hz)	57,3
3	2,45 (dd, 1, $J = 7,16, 13,46$ Hz) 3,65 (dd, 1, $J = 3,15, 13,46$ Hz)	46,1
4	5,96 (d, 1, $J = 14,03$ Hz)	122,5
5	5,65 (tt, 1, $J = 6,87, 14,03$ Hz)	132,7
6	2,02 (m, 2)	25,9
7	0,92 (t, 3, $J = 7,45$ Hz)	12,9
8	-	175,9
9	5,67 (dd, 1, $J = 5,73, 11,17$ Hz)	60,4
10	2,60 (m, 2)	30,5
11	2,22 (m, 2)	32,7
12	-	176,3
13	7,69 (s, 1)	114,9
14	-	125,4
15	7,48 (d, 1, $J = 8,31$ Hz)	120,1
16	6,85 (dd, 1, $J = 6,30, 8,31$ Hz)	120,4
17	6,91 (dd, 1, $J = 6,30, 8,59$ Hz)	121,8
18	7,57 (d, 1, $J = 8,59$ Hz)	120,0
19	-	130,6
20	-	111,5
21	-	48,5
22, 23, 24	1,42 (s, 9)	32,0

Tab. 3.10: NMR-Daten von **Nectaros 3**; chemische Verschiebungen in ppm

Auch die Signale der Kohlenstoffe C3 (46,1 ppm), C4 (122,5 ppm) und C5 (132,7ppm) zeigten deutliche Änderungen im Vergleich zu **Nectaros 2** (C3, 58,1 ppm ;C4, 131,1 ppm; C5, 145,2 ppm). Dies waren eindeutige Hinweise auf das Fehlen des Sauerstoffs am Schwefel des Cysteins.

### 3. Ergebnisse

Interessanterweise zeigte sich in IR-Messungen der Substanz immer wieder eine Bande um  $1015\text{ cm}^{-1}$ , die auf ein Sulfoxid hindeutete. Außerdem zeigte sich bei MS Messungen von in Methanol gelösten, voreinst sehr reinen **Nectaros 3**-Fraktionen, das bei längerem Lagern der Fraktion ein Massenpeak mit der Masse von **Nectaros 1** zunahm. Mit einer MS/MS-Fragmentierung des Massenpeaks wurde eine identische Fragmentierung von **Nectaros 1** und des Massenpeaks festgestellt.

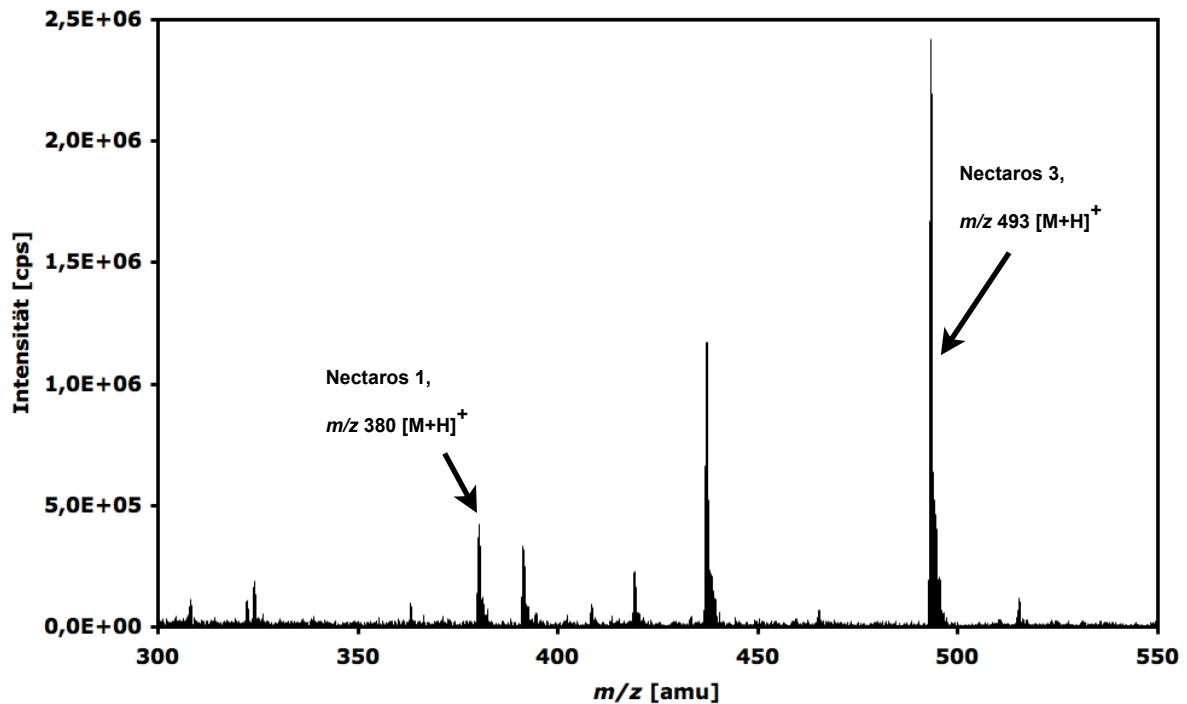


Abb. 3.8: MS-Spektrum einer Fraktion von **Nectaros 3**, positive Ionisation, Direktinjektion

**Nectaros 3** scheint sich sehr rasch in **Nectaros 1** umzulagern. Dies ist interessant, da sich während der erfolgenden Umlagerung der sich im Molekül befindliche Glutamyrest abspaltet. Außerdem zeigt die IR-Bande bei  $1015\text{ cm}^{-1}$ , dass sich bei der Oxidation am Schwefel bevorzugt das (+)-Isomer und nicht das (-)-Isomer bildet.

Wellen- zahl [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	funktionelle Gruppe	UV-Maxima [nm]
2919	m	ν CH, CH <sub>2</sub>	202
1647	m	ν C=O	230
1542	m	δ N-H	284
1403	m	ν C-O	297
1271	w	ν C-N	335
1015	s	δ S=O (oxid.)	–

Tab. 3.11: wichtige IR-Banden von **Nectaros 3**; s = stark, m = medium, w = weak (schwach); und UV-Maxima [nm]

### 3.1.4 Strukturaufklärung von weiteren Cysteinsulfoxiden

Neben diesen unbekannten Cysteinderivaten wurden noch weitere Cysteinsulfoxide präparativ abgetrennt. Bei diesen handelte es sich um das L-(+)-Marasmin und das γ-Glutamyl-Isoalliin (GIA). Ein weiteres γ-Glutamyl-Cysteinsulfoxid war das γ-Glutamyl(-)-Marasmin. In der Arbeitsgruppe Keusgen waren das Marasmin und das GIA in den bis zu dieser Arbeit durchgeführten Gehaltsbestimmungen in *Allium*-Arten noch nicht Gegenstand der Untersuchung gewesen. Durch die HPLC-MS und die erhaltenen NMR- und IR-Daten konnten auftretende Peaks in Chromatogrammen eindeutig den beiden Cysteinsulfoxiden zugeordnet und integriert werden. Marasmin zeigte sich als charakteristisches Cysteinsulfoxid für *Melanocrommyum*-Arten und GIA für Arten der *Cepa*-Sektion.

#### 3.1.4.1 Herstellung und Aufarbeitung eines *Allium suworowii*-Extraktes zur Strukturaufklärung von L-(+)-Marasmin

*Allium suworowii*-Proben zeigten eine sehr hohe Konzentration an Marasmin (siehe 3.3.2.1). Darum wurden auch Zwiebeln von *Allium suworowii* (Acc.No. 4276) ausgewählt, um das Marasmin zu isolieren. Diese Zwiebeln wurden im Frühjahr 2009 in Uzbekistan von Furkat O. Khassanov gesammelt und getrocknet. Nach dem Transport nach Deutschland wurden sie bis zur Verarbeitung als Extrakt im Kühlschrank bei 3 °C gelagert.

Es wurden 8 methanolische Extrakte aus Zwiebeln hergestellt (Gesamteinwaage 4,227 g). Jeder dieser Extrakte wurde mit 4,93 mL OPA-Reagens und 50 µL t-Butylthiol versetzt und für eine halbe Stunde inkubiert. Die Extrakte wurden vereinigt und mit 200 µL IAA versetzt.

### 3. Ergebnisse

Daraufhin wurde der Extrakt bei 30 °C bis zur Trockne eingengt und bei -20 °C gelagert. Vor der präparativen Trennung wurde der Extrakt in 5 mL Methanol zurückgelöst.

Die präparative Trennung erfolgte mit einem 50 mM Ammoniumacetatpuffer pH 6,5/ Methanol Gradienten.

Zeit [min]	% A <i>NH<sub>4</sub>Acetat</i>	% B <i>Methanol</i>
0	60	40
30	60	40
40	55	45
50	55	45
50,1	50	50
60	50	50

Tab. 3.12: HPLC-Gradient für die Strukturaufklärung des (+)-Marasmin

Das OPA-derivatisierte Marasmin eluierte nach ca. 40 min. Die Fraktionen der einzelnen Trennungen wurden vereinigt und bei 30 °C wurde das Fließmittel abrotiert. Um den Ammoniumacetatanteil zu reduzieren wurde der Rückstand zusätzlich für 2-3 Stunden an der Ölpumpe unter Vakuum gesetzt. Der Rückstand wurde dann in Methanol D4 zurückgelöst, filtriert und zur NMR-Messung vorbereitet.

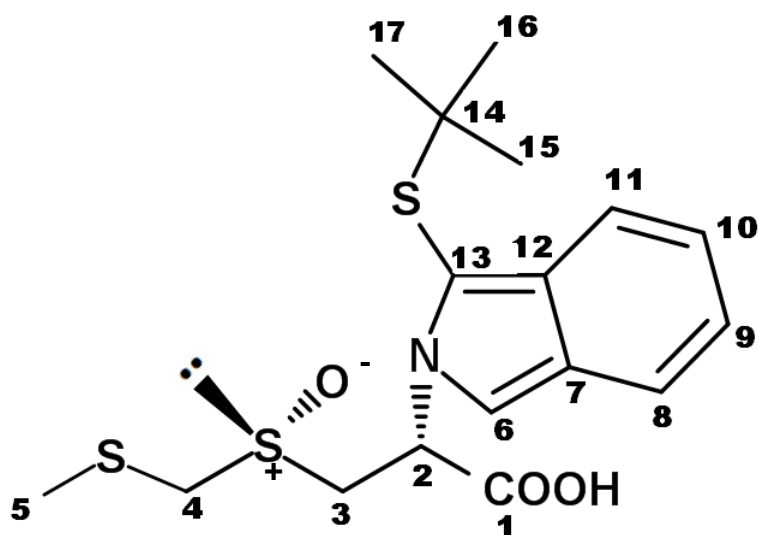


Abb. 3.9: Struktur von OPA-(+)-Marasmin

### 3. Ergebnisse

Die große Differenz in den Verschiebungen der Protonen am C3 lassen auf das R<sub>S</sub>-Enantiomer schließen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Kubec et al. [2002a] für das Marasmin aus *Tulbaghia violacea*.

Mit einem Teil des erhaltenen Extraktes wurde eine HR-ESI-Messung durchgeführt. Die HR-MS-Messung des OPA-derivatisierten Marasmin ließ auf ein Molekül mit der Summenformel C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>1</sub> schließen und bestätigte damit das Ergebnis. Die ermittelte Masse von [M+H]<sup>+</sup> 386,0912 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von [M+H]<sup>+</sup> 386,0918.

Nr.	OPA-(+)-Marasmin (Methanol D4) [ppm]	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
1	-	172,9
2	6,08 (t, 1, J = 6,87 Hz)	56,2
3	3,35 (dd, 1, J = 6,59, 13,17 Hz) 3,95 (dd, 1, J = 7,45, 12,89 Hz)	57,0
4	3,64 (d, 1, J = 13,75 Hz) 3,86 (d, 1, J = 14,32 Hz)	55,3
5	2,22 (s, 3)	15,8
6	7,67 (s, 1)	114,9
7	-	124,6
8	7,5 (d, 1, J = 0,86, 8,31 Hz)	120,2
9	6,88 (dd, 1, J = 2,0, 8,59 Hz)	121,0
10	6,94 (dd, 1, J = 0,86, 8,59 Hz)	122,1
11	7,58 (d, 1, J = 0,86, 8,31 Hz)	120,1
12	-	131,4
13	-	109,8
14	-	50,0
15,16,17	1,25 (s, 9)	30,3

Tab. 3.13: NMR-Daten vom OPA-derivatisierten **(+)-Marasmin**; chemische Verschiebungen in ppm

### 3.1.4.2 Aufarbeitung von *Allium oschaninii*-Extrakten zur Strukturaufklärung von $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin

Um das  $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin (**GIA**) als OPA-Derivat zu isolieren und zu charakterisieren, wurden bereits hergestellte, tiefgefrorene, OPA-derivatisierte Extrakte von den Acc.No 6182 und 6186 vereinigt (6 mL). Nach einer Filtration durch einen 0,45  $\mu$ m Spritzenvorsatzfilter wurde der Ansatz bei 30 °C am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend präparativ getrennt. Die Lösung, die für die NMR-Messungen des GIA verwendet wurde, war sehr schwach konzentriert (< 1 mg) . Es konnten aber anhand von 2D-Messverfahren, wie H/H-COSY, HMBC, HMQC folgende chemischen Verschiebungen ermittelt werden.

Nr.	OPA-GIA (Methanol D4) [ppm]	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
1	-	175,6
2	4,42	49,9
3	3,12 3,31	57,8
4	6,40	133,0
5	6,51	139,3
6	1,92	16,8
7	-	176,4
8	5,77	60,3
9	2,32 2,68	30,8
10	2,15 2,31	32,9
11	-	174,4
12	Deuteriumaustausch	114,8
13	-	124,7
14	7,50 (d, 1, $J = 8,31$ Hz)	120,3
15	6,88 (dt, 1, $J = 0,86, 7,45$ Hz)	120,7
16	6,93 (dt, 1, $J = 0,86, 7,73$ Hz)	122,1

### 3. Ergebnisse

Nr.	OPA-GIA (Methanol D4) [ppm]	
17	7,57 (d, 1, J = 8,31 Hz)	120,2
18	-	131,3
19	.	110,4
20	-	50,0
21,22,23	1,23 (s, 1)	30,3

Tab. 3.14: NMR-Daten vom OPA-derivatisierten  $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin; chemische Verschiebungen in ppm

Es konnten nicht alle  $^{13}\text{C}$ -Signale und  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten aufgelöst werden. Die wichtigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale, die den (1-Propenyl)-Rest des Isoalliins beweisen, wurden eindeutig durch die Kopplungen der Protonen nachgewiesen. Die Kopplungen wurden mittels HH-COSY ermittelt. Die Werte für **C1**, **C7**, **C11** und **C12** wurden durch Korrelation mit den Spektrum von  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin (siehe 3.1.4.3) ermittelt.

Die HR-MS-Messung des OPA-derivatisierten  $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin ließ auf ein Molekül mit der Summenformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}_2$  schließen und bestätigte damit das Ergebnis. Die ermittelte Masse von  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  517,1462 des Natriumadduktes korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  517,1443.

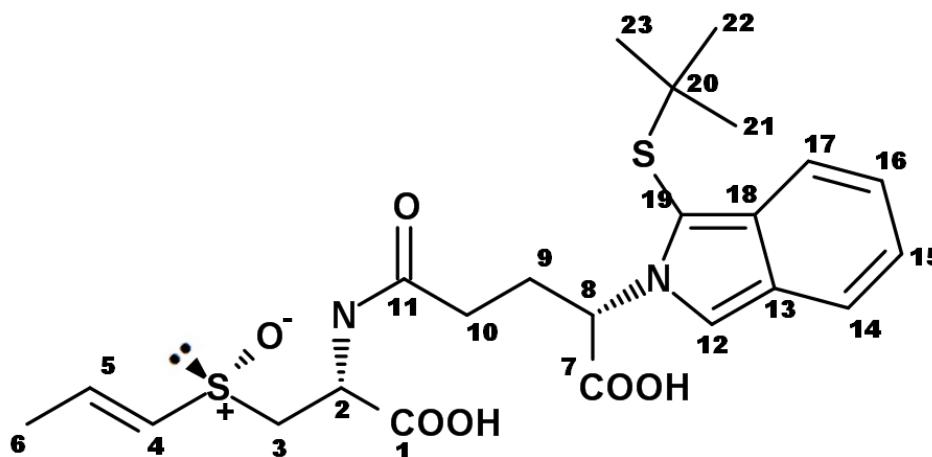


Abb. 3.10: Struktur von OPA- $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin

### 3.1.4.3 Isolierung des OPA-derivatisierten $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin aus *Marasmius alliaceus*

Das bereits erwähnte  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin wurde aus selbst gesammelten Pilzen von *Marasmius alliaceus* als OPA-Derivat isoliert und mittels MS/MS-, NMR- und FT-IR-Methoden wurde eine Strukturaufklärung durchgeführt. Nachfolgend sind die chemischen Verschiebungen aufgelistet

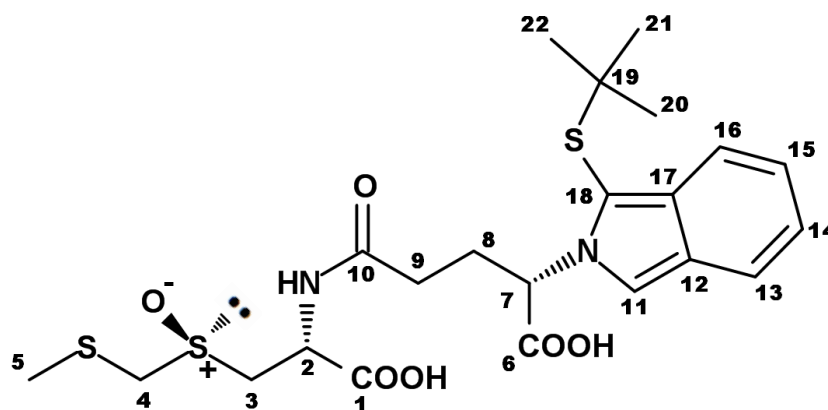


Abb. 3.11: Struktur von OPA-(-)- $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin

Nr.	OPA- $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin (Methanol D4) [ppm]	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
1	-	174,8
2	4,58 (dd, 1, $J = 9,16$ Hz)	49,7
3	3,20 (dd, 1, $J = 9,16, 13,17$ Hz) 3,25 (dd, 1, $J = 9,16, 13,17$ Hz)	55,5
4	3,76 (d, 1, $J = 13,75$ Hz) 3,96 (d, 1, $J = 13,75$ Hz)	55,3
5	1,94 (s, 3)	15,7
6	-	175,5
7	5,71 (dd, 1, $J = 5,15, 10,02$ Hz)	60,7



### 3. Ergebnisse

Nr.	OPA- $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin (Methanol D4) [ppm]	
8	2,34 (m, 1) 2,65 (m, 1)	31,1
9	2,17 (m, 1) 2,28 (m, 1)	32,7
10	-	174,0
11	7,70	115,0
12	-	124,4
13	7,50 (d, 1, $J = 8,31$ Hz)	119,9
14	6,85 (dt, 1, $J = 6,59, 8,31$ Hz)	120,4
15	6,91 (dt, 1, $J = 6,59, 8,31$ Hz)	121,5
16	7,58 (d, 1, $J = 8,59$ Hz)	120,0
17	-	130,9
18	-	109,7
19	-	49,9
20,21,22	1,23 (s, 9)	30,2

Tab. 3.15: NMR-Daten vom OPA-derivatisierten (-)- $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin; chemische Verschiebungen in ppm

Die Protonen und Kohlenstoffe des Isoindol- und des t-Butyl-Restes zeigten die erwarteten Signale. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale von C4 und C6 zeigten eine Übereinstimmung zu den korrespondierenden Signalen vom L-(+)-Marasmin. Die Protonensignale von C3 zeigten die erwarteten Unterschiede. Während beim L-(+)-Marasmin eine Differenz von 0,6 ppm in der Verschiebung der beiden Protonen an der Position C3 war, zeigten die C3 Protonen am  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin nur eine Differenz in der Verschiebung von 0,05 ppm. Dies spricht für die S-Konfiguration des Schwefels. Die Protonensignale von C3 und C4 zeigten den erwarteten „Dacheffekt“. Die FT-IR-Messung bekräftigt die S-Konfiguration.

Die Bande der S=O Deformationsschwingung lag bei  $1002\text{ cm}^{-1}$ . In der R-Konfiguration liegt die Deformationsschwingung bei ca.  $1015\text{ cm}^{-1}$ .

Die HR-MS-Messung des  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin bestätigte die zu erwartende Summenformel  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{S}_3\text{O}_6\text{N}_2$ . Die ermittelte Masse von  $[\text{M}+\text{H}]^+$  515,1338 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[\text{M}+\text{H}]^+$  515,1339.

### 3.2 Analyse von flüchtigen Komponenten

Neben den Cysteinsulfoxiden wurden auch einige der flüchtigen Komponenten analysiert, die durch die Alliinasereaktion und Folgereaktionen entstehen. Nach Block [1992] können eine Vielzahl an Produkten entstehen. Einige Produkte, die aus den neu analysierten Cysteinsulfoxiden entstehen können, wurden mit MS/MS, HR-ESI, FT-IR, NMR und Vergleich mit Standardsubstanzen analysiert und charakterisiert.

#### 3.2.1 Analyse von flüchtigen Komponenten aus *Allium stipitatum*

Es wurde ein wässriger Auszug (400 mL Millipore-Wasser) aus ca. 53 Gramm Pflanzenmaterial (Zwiebeln) von *Allium stipitatum* hergestellt (siehe 2.1.3). Nach dem Ausschütteln mit Ethylacetat wurden die vereinten Ethylacetatphasen vorsichtig bei 30 °C abrotiert. Der Rückstand wurde in Methanol zurückgelöst und zuerst massenspektrometrisch untersucht. Es wurden sowohl ESI-MS (direkte Injektion), als auch LC-MS Messungen (Autosampler) durchgeführt.

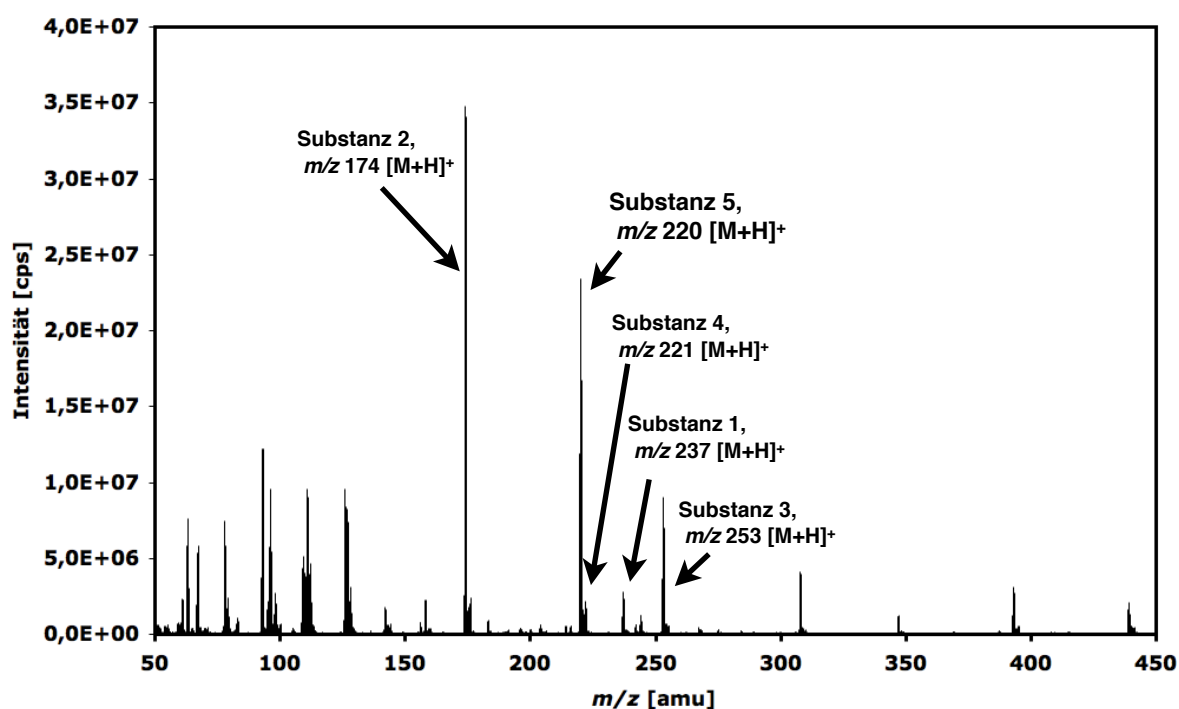


Abb. 3.12: MS-Spektrum des Aroma-Extraktes aus *Allium stipitatum*-Proben, positive Ionisation, Direktinjektion

### 3. Ergebnisse

Fünf der Massen, die bei der Direktinjektion zu finden waren, zeigten unterschiedliche Retentionszeiten in der HPLC-MS-Messung.

Substanz	Retentionszeit [min]
1	22,4
2	19,2
3	16,4
4	27,5
5	23,1

Tab. 3.16: Retentionszeiten der fünf Substanzen aus *Allium stipitatum*

#### 3.2.1.1 Identifizierung von Substanz 1 (S-Pyridin-2-ylpyridin-2-sulfinothioat)

Die Masse von 236 g/mol ( $m/z$  237, positive Ionisierung) wies auf ein Molekül mit einer geraden Anzahl an Stickstoffatomen hin. Die Fragmentierung des Massenpeaks von  $m/z$  237  $[M+H]^+$  ergab ein charakteristisches Fragmentierungsmuster. Hauptfragmente dieses Massenpeaks waren  $m/z$  78  $[m]^+$ ,  $m/z$  111  $[m+H]^+$ ,  $m/z$  126  $[m]^+$ . Das wichtigste Fragment war das Fragment  $m/z$  78  $[m]^+$ ; dieses ist ein abgespaltener Pyridyl-Rest. Das Fragment  $m/z$  111  $[m+H]^+$  steht für ein  $C_5H_4NSH^+$ -Fragment und  $m/z$  126  $[m]^+$  für ein  $C_5H_4NSO^+$ -Fragment. Die HR-MS-Messung von **Substanz 1** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel  $C_{10}H_9S_2ON_2$   $[M+H]^+$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  237,0140 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  237,0156. Die Erkenntnisse

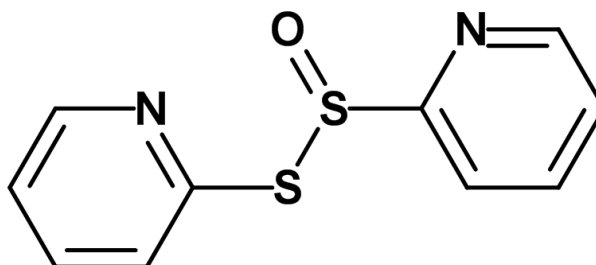


Abb. 3.13: **Substanz 1**, *Allium stipitatum*

aus den MS-Ergebnissen ließ die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei **Substanz 1** um das zu erwartende Produkt aus der Alliinasereaktion von zwei 2-Pyridyl-Cysteinsulfoxiden und der anschließenden Reaktion von zwei Pyridinsulfensäuren handelte. Das UV-Spektrum der Substanz, gelöst in Methanol, zeigte drei UV-Maxima bei 238, 264 und 310 nm.

### 3.2.1.2 Identifizierung von Substanz 2 (S-Methylpyridin-2-carbothioat)

Die Masse von 173 g/mol ( $m/z$  174, positive Ionisierung) wies auf ein Molekül mit einer ungeraden Anzahl an Stickstoffatomen hin. Die Fragmentierung des Massenpeaks von  $m/z$  174  $[m+H]^+$  ergab ein eindeutiges Fragmentierungsmuster. Hauptfragmente dieses Massenpeaks waren  $m/z$  78  $[m]^+$ ,  $m/z$  111  $[m+H]^+$ ,  $m/z$  126  $[m]^+$  und  $m/z$  127  $[m]^+$ . Das Fragment  $m/z$  78  $[m]^+$  ist ein abgespaltener Pyridylrest. Das Fragment  $m/z$  111  $[m+H]^+$  steht für ein  $C_5H_4N-SH^+$ -Fragment und  $m/z$  126  $[m]^+$  für ein  $C_5H_4N-SO^+$ -Fragment. Neben dem letztgenannten Fragment zeigte sich auch ein Fragment  $m/z$  127  $[m+H]^+$ . Dies entsteht bei einer heterolytischen Spaltung zwischen den beiden Schwefelatomen. Die HR-MS-Messung des Natriumadduktes von **Substanz 2** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel von  $C_6H_7S_2ONNa$   $[M+Na]^+$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+Na]^+$  195,9873 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+Na]^+$  195,9867. Die Erkenntnisse aus den MS-Ergebnissen ließ die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei **Substanz 2** um das zu erwartende Produkt aus der Reaktion von einem Molekül Pyridinsulfensäure und einem Molekül Methylsulfensäure handelte. Das UV-Spektrum der **Substanz 2**, gelöst in Methanol, zeigte drei UV-Maxima bei 238, 260 und 310 nm. Mit

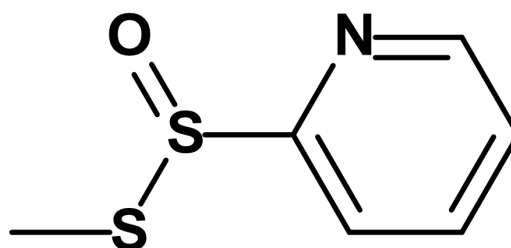


Abb. 3.14: **Substanz 2**, *Allium stipitatum*

präparativer HPLC wurde eine Fraktion der Substanz gesammelt und mittels FT-IR vermessen. Die charakteristischen Banden für die Valenzschwingungen von C-H, CH<sub>2</sub> bei 2921 cm<sup>-1</sup> und die Banden des Pyridinringes bei 1466 cm<sup>-1</sup> (s) und 1422 cm<sup>-1</sup> (s) waren zu erkennen. Die S=O-Deformationsschwingung lag bei 1040 cm<sup>-1</sup> und damit bei der Wellenzahl, bei der sie sich bei Thiosulfonaten (R-S-(O)-S-R) befindet.

### 3.2.1.3 Identifizierung von Substanz 3 (2,2'(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin)

Neben diesen zwei erwarteten Substanzen wurden noch 3 weitere Substanzen identifiziert. Die erste weitere identifizierte Substanz zeigte eine Masse von 252 g/mol ( $m/z$  253, positive Ionisierung). Damit musste es sich um ein Molekül mit einer geraden Anzahl an Stickstoffatomen handeln. Sie zeigte eine Massendifferenz von + 16 amu im Vergleich zu **Substanz 1**. Außerdem zeigte sie eine kürzere Retentionszeit als **Substanz 1** in der HPLC-MS Messung (vergl. Tab. 3.16). Die HR-MS-Messung von **Substanz 3** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel von  $C_{10}H_9S_2O_2N_2$   $[M+H]^+$  schließen und untermauerte die These, das es sich bei **Substanz 3** um **Substanz 1** mit einem zusätzlichen Sauerstoff handelte. Die ermittelte

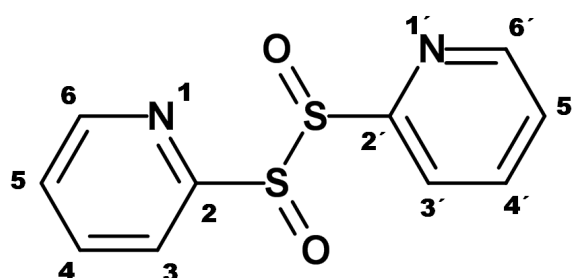


Abb. 3.15: **Substanz 3**, *Allium stipitatum*

Masse von  $[M+H]^+$  253,0130 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  253,0105. Das erhaltene MS/MS Fragmentierungsmuster von **Substanz 3** zeigte Fragmente, die auch schon bei **Substanz 1** und bei **Substanz 2** gefunden worden waren ( $m/z$  78  $[m]^+$ ;  $m/z$  111  $[m+H]^+$ ;  $m/z$  126  $[m]^+$ ;  $m/z$  127  $[m+H]^+$ ). Daneben zeigte sich im Vergleich zu **Substanz 1** noch ein zusätzliches Fragment mit  $m/z$  142  $[m]^+$ , das eine Massendifferenz von + 16 amu im Vergleich zu dem Fragment  $m/z$  126  $[m]^+$  besitzt. Nach den Hinweisen auf den zusätzlichen Sauerstoff musste nur noch geklärt werden, an welcher Stelle im Molekül der zweite Sauerstoff lokalisiert war.

Es gelang auch, die **Substanz 3** präparativ zu trennen. Von dieser wurde in deuteriertem Methanol sowohl ein  $^1H$ -NMR als auch ein  $^{13}C$ -NMR angefertigt. In der  $^1H$ -NMR-Messung wurden nur vier aromatische Protonensignale gefunden (Tab 3.17). Diese zeigten ähnliche Verschiebungen zueinander wie die Protonen im Pyridinring des aufgeklärten Cysteinsulfoxides. Das bewies, dass sich bei unserer **Substanz 3** der zweite Sauerstoff nicht an einem der Stickstoffe befand, sondern offenbar am zweiten Schwefel. Außerdem war das UV-Spektrum von **Substanz 3** mit dem Spektrum von **Substanz 1** in der Lage der Absorptionsmaxima identisch. Die Spektren variierten nur in der Stärke des Maximums bei 310 nm, das bei **Substanz 3** intensiver war. Um auszuschließen, dass sich ein Thiosulfonat gebildet hatte, wurde das Thiosulfonat (**Substanz 3a**) aus „Aldrithiol-2“ synthetisiert (siehe 2.6.2). Von dieser Substanz wurden MS/MS-,  $^1H$ -NMR- und FT-IR-Messungen durchgeführt. Die Substanz zeigte ein deutlich anderes Fragmentierungsmuster. So fehlte das bei

### 3. Ergebnisse

**Substanz 3** besonders auffällige Fragment  $m/z$  142  $[m]^+$  gänzlich. Das Pyridylfragment  $m/z$  78  $[m]^+$  zeigte sich bei beiden Fragmentierungen.

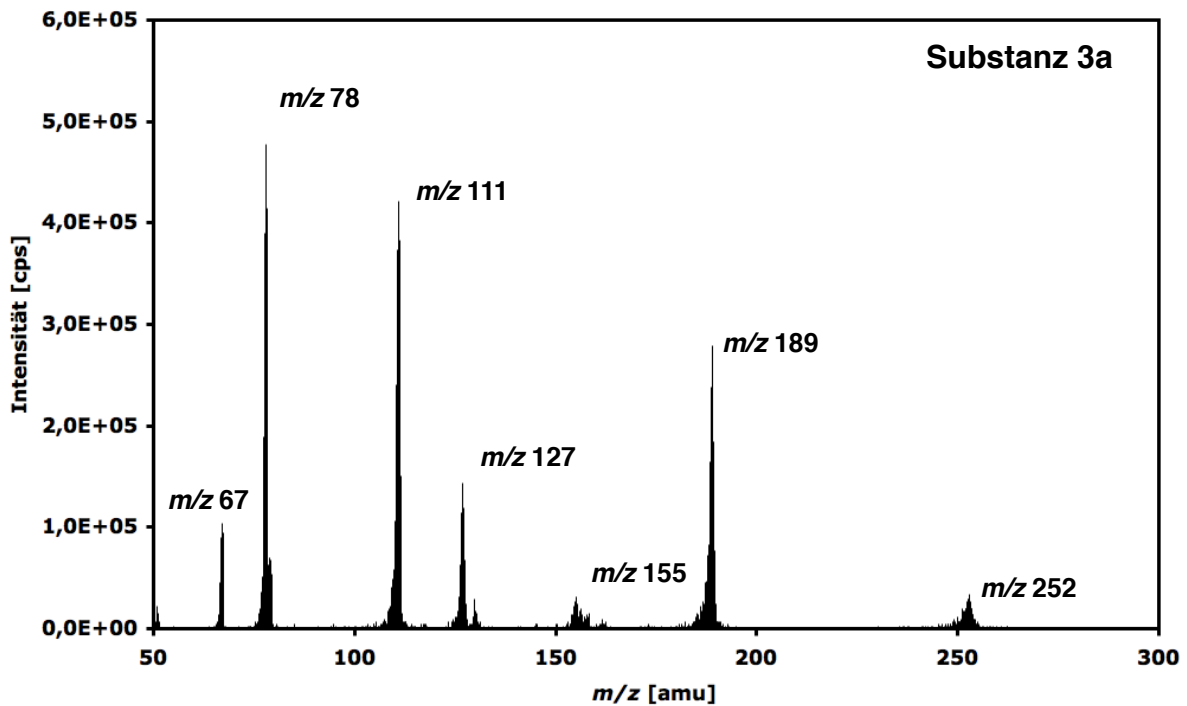
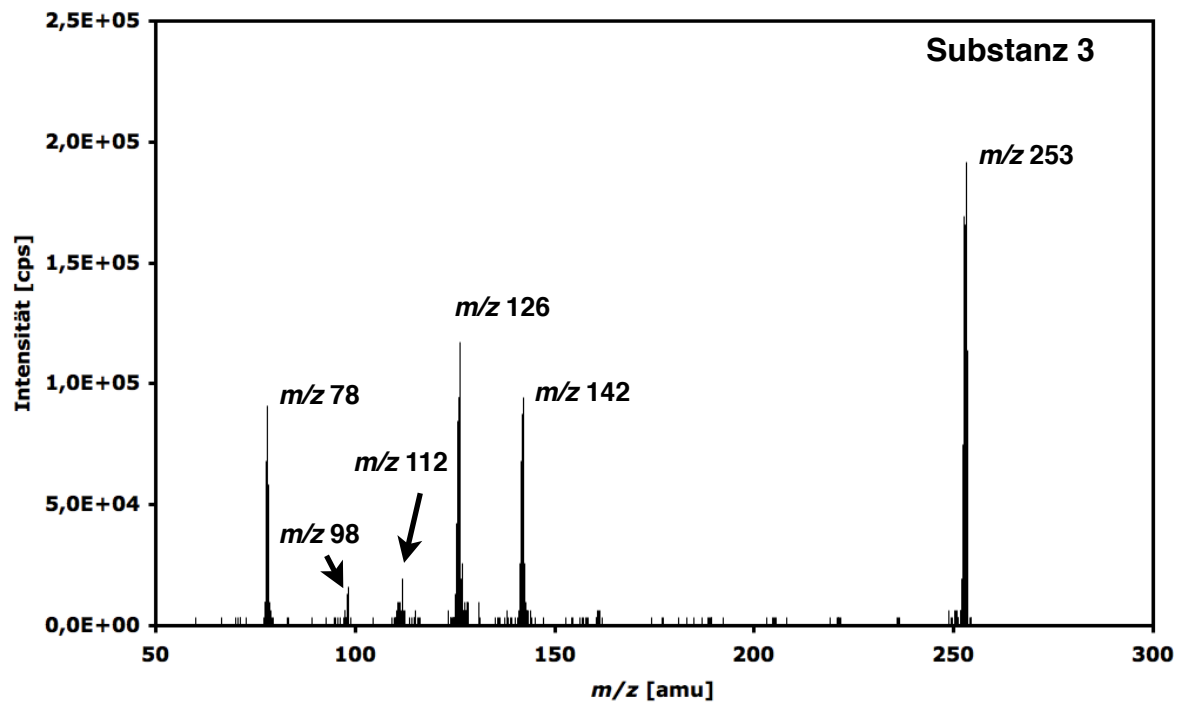


Abb. 3.16: Fragmentierungsmuster von **Substanz 3** und **Substanz 3a**

### 3. Ergebnisse

Die deutlichsten Unterschiede zeigten sich allerdings in der  $^1\text{H}$ -NMR Messung. Hier zeigten sich bei **Substanz 3a** eindeutig 8 aromatische Protonensignale. Von diesen koppelten jeweils 4 Protonensignale miteinander. Dies zeigt, dass unsere **Substanz 3** kein Thiosulfonat ist, da dies 8 aromatische Protonensignale zeigen müsste.

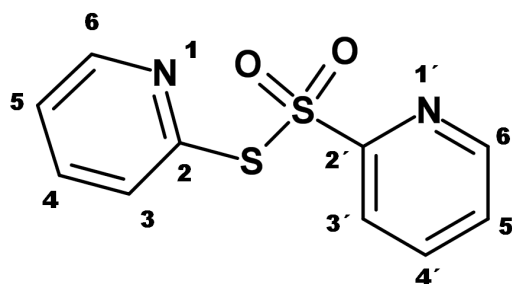


Abb. 3.17: **Substanz 3a**, Referenzsubstanz

Nr	Substanz 3		Substanz 3a
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$
2	-	153,3	-
3	7,70 (dd, 2, $J = 1,7, 8,3$ Hz)	129,2	7,72 (dd, 1, $J = 8,0$ Hz)
4	7,54 (dt, 2, $J = 1,2, 8,3$ Hz)	123,5	7,86 (dt, 1, $J = 2,0, 7,7$ Hz)
5	7,40 (dt, 2, $J = 1,7, 6,6$ Hz)	122,3	7,46 (dt, 1, $J = 0,9, 7,7$ Hz)
6	8,41 (dt, 2, $J = 1,2, 6,6$ Hz)	139,1	8,43 (dd, 1, $J = 0,9, 4,9$ Hz)
3'	-	-	7,75 (dd, 1, $J = 8,0$ Hz)
4'	-	-	8,00 (dt, 1, $J = 1,7, 7,7$ Hz)
5'	-	-	7,67 (dt, 1, $J = 0,9, 7,7$ Hz)
6'	-	-	8,68 (dd, 1, $J = 0,9, 4,6$ Hz)

Tab. 3.17: NMR-Daten von **Substanz 3** und **Substanz 3a**, chemische Verschiebungen in ppm

#### 3.2.1.4 Identifizierung von Substanz 4 (2,2'-Disulfandiylpyridin)

Neben **Substanz 1** und **Substanz 3** wurde ein weiteres Produkt, bestehend aus zwei Pyridinringen, gefunden. Die identifizierte Substanz zeigte eine Masse von 220 g/mol ( $m/z$  221, positive Ionisierung). Daher musste es sich um ein Molekül mit einer geraden Anzahl an Stickstoffatomen handeln. Sie zeigte eine Massendifferenz von - 16 g/mol im Vergleich zu 1. Außerdem zeigte sie eine deutlich längere Retentionszeit als 1 in der HPLC-MS-Messung (vergl. **Tab. 3.16**). Die Fragmentierung der **Substanz 4** zeigte ein anderes Muster als die Fragmentierung von **Substanz 1** und **Substanz 3**. So fehlte das  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}^+$ -Fragment  $m/z$  126  $[\text{m}]^+$ . Dafür hatte das  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NSH}^+$ -Fragment  $m/z$  111  $[\text{m}+\text{H}]^+$  eine relative Intensität von 100 % bei der Fragmentierung. Dies zeigte, dass es sich bei **Substanz 4** um eine reduzierte Form von **Substanz 1** handelte.

### 3. Ergebnisse

Der von Sigma-Aldrich (Seelze/Deisenhofen, Deutschland) gekaufte Standard „Aldrithiol-2“, der für die Synthese von **Substanz 3a** herangezogen wurde, entspricht **Substanz 4**. Der Standard zeigte in der MS/MS-Messung das gleiche Fragmentierungsmuster wie unsere **Substanz 4**. Ein weiterer Beweis für die Strukturunterschiede von **Substanz 4** im Vergleich zu **Substanz 1** und **Substanz 3** war ein unterschiedliches UV-Spektrum. Dieses zeigte bei **Substanz 4** nur zwei UV-Maxima bei 238 und 282 nm, gelöst in Methanol. Alle anderen Substanzen zeigten 3 UV-Maxima.

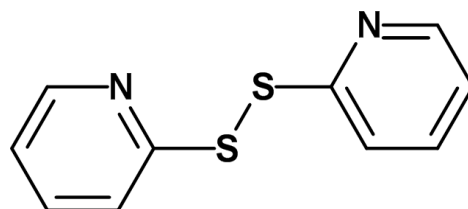


Abb. 3.18: **Substanz 4**, *Allium stipitatum*

#### 3.2.1.5 Identifizierung von Substanz 5 (S-Methylpyridin-2-carbothioat)

Eine weitere Substanz zeigte in der HPLC-MS Messung ein intensives Signal. Diese Substanz eluierte ca. 1 min später als **Substanz 1**. Diese Substanz zeigte eine Masse von 219 g/mol ( $m/z$  220, positive Ionisierung). Damit war es eine Substanz mit einer ungeraden Anzahl an Stickstoffen. Mit dieser Substanz wurde eine HR-ESI-Messung durchgeführt. Die Masse des gemessenen Natriumadduktes ließ auf ein Molekül mit der Summenformel  $C_7H_9NOS_3Na$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+Na]^+$  241,9749 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+Na]^+$  241,9744. Die MS/MS Fragmentierung der Substanz zeigte die Fragmente  $m/z$  174  $[m+H]^+$  und  $m/z$  93  $[m]^+$ . Neben diesen unbekannten Fragmenten zeigten sich einige Fragmente, die bereits in den zuvor untersuchten Substanzen nachgewiesen wurden: das Fragment  $m/z$  78  $[m]^+$ , das Fragment  $m/z$  111  $[m+H]^+$  oder das Fragment  $m/z$  126  $[m]^+$ . Das Vorliegen dieser Fragmente deutete auf ein Pyridinsulfoxidkörper in der Substanz hin. Das Fragment  $m/z$  174  $[m+H]^+$  entspricht der positiv ionisierten **Substanz 2**. Die Differenz zwischen **Substanz 2** und **Substanz 5** beträgt 46 g/mol. Dieses entspricht einem zusätzlichen  $SCH_2$ -

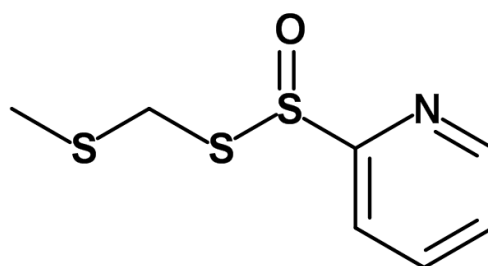


Abb. 3.19: **Substanz 5**, *Allium stipitatum*

Element in dem Molekülgrundkörper von **Substanz 2**. Diese Vermutung deckt sich auch mit den Ergebnissen der HR-ESI-Messung. Entweder reagierten zwei Methylsulfensäuren mit einer 2-Pyridinsulfensäure oder eine 2-Pyridinsulfensäure mit einer Methylthiomethylsulfensäure, die aus Marasmin gebildet wird. Das gefundene Fragment  $m/z$  93  $[m]^+$  entsteht bei einer heterolytischen Spaltung der Disulfidbindung. Das UV-Spektrum



der **Substanz 5** zeigte ebenso wie die **Substanzen 1,2** und **3** drei verschiedene UV-Maxima. Diese lagen bei 238, 260 und 310 nm.

#### 3.2.2 Analyse von flüchtigen Komponenten aus dem Subgenus *Nectaroscordum*

Zwiebeln der Untergattung *Nectaroscordum* (40,7 g) wurden zerteilt und homogenisiert. Anschließend wurde die Masse direkt in 250 ml Wasser überführt und für 30 min geschüttelt. Danach wurde die wässrige Lösung durch einen Taschenfilter abfiltriert und mit 4 Portionen Ethylacetat á 30 ml ausgeschüttelt. Die vereinten Ethylacetatphasen wurden bei 30 °C bis zur Trockne eingengt und in 3 ml Methanol zurückgelöst. Die Proben wurden sofort im Kühlschrank bei 3 °C gelagert und schnellstmöglich mittels HPLC-MS und MS/MS untersucht.

Die Massenspektrometersdaten wurden selektiv auf ein häufig auftretendes Fragment  $m/z$  87  $[m]^+$  untersucht. Dieses steht für ein Butenylsulfidfragment, das bei aus Homoisoalliin gebildeten Aromakomponenten auftreten müsste. Eine Vielzahl an Peaks zeigte in der Fragmentierung dieses Fragment. Vier von diesen Peaks wurden genauer betrachtet und mittels der MS/MS-Daten und HR-ESI-Messungen identifiziert.

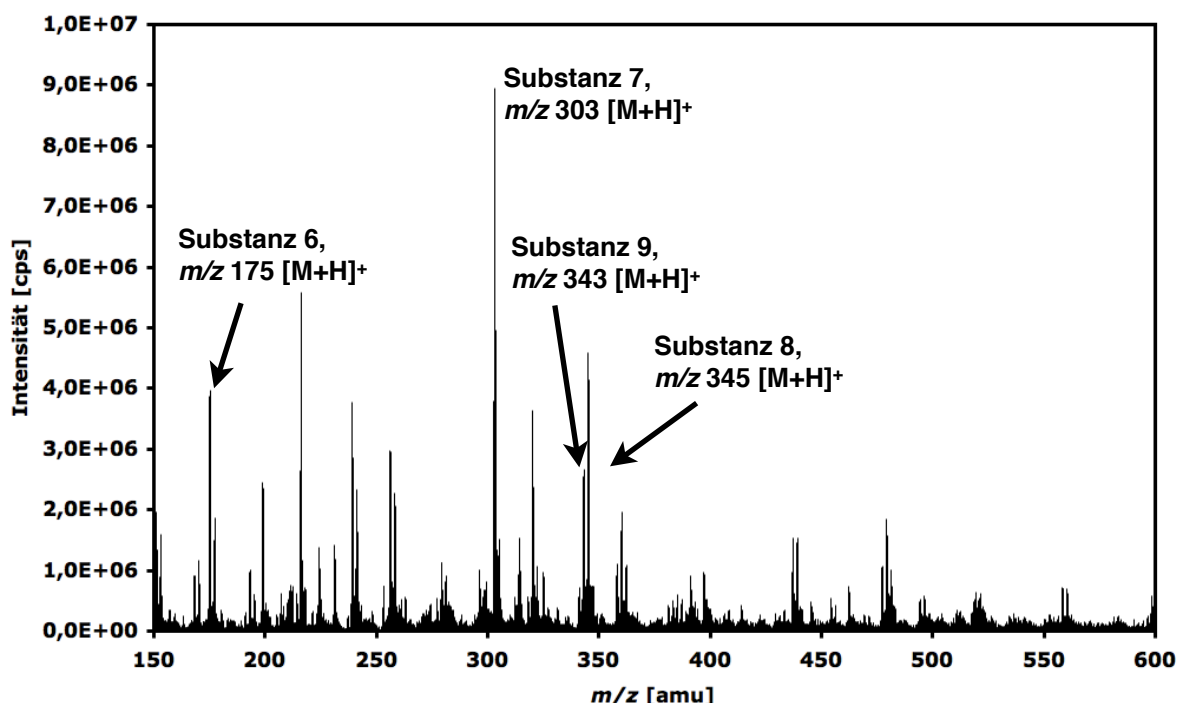


Abb. 3.20: MS-Spektrum des Aroma-Extraktes aus *Nectaroscordum*-Proben, positive Ionisation, Direktinjektion

### 3.2.2.1 Identifizierung von Substanz 6 (Di-(1-Butenyl)-disulfid)

**Substanz 6** hatte eine Masse von 174 g/mol ( $m/z$  175, positive Ionisierung). Die HR-MS-Messung von **Substanz 6** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel von  $C_8H_{15}S_2$   $[M+H]^+$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  175,0626 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  175,0615.

**Substanz 6** zeigte ein sehr eindeutiges MS/MS-Fragmentierungsmuster. So zeigte sich das charakteristische  $m/z$  87  $[m]^+$  Fragment. Dieses Fragment könnte bei einer heterolytischen Spaltung einer Disulfidbindung eines Moleküls entstehen, das aus zwei dieser Komponenten besteht. Dieses Molekül ist vergleichbar mit der **Substanz 4** aus *Allium stipitatum*. Das Ergebnis der HR-ESI-Messung als auch das

weitere Fragmentierungsmuster der **Substanz 6**

unterstützen diese These. Weitere wichtige

Fragmente, die gefunden wurden, waren  $m/z$  45

$[m]^+$  (SCH<sup>+</sup>-Fragment),  $m/z$  55  $[m]^+$

(Butenylfragment) und  $m/z$  119  $[m]^+$  ( $C_4H_7S_2^+$ -

Fragment). Nach der Alliinase-Theorie und den

Erkenntnissen von Block [1992] müsste aus zwei 1-Butenylsulfensäuren zuerst das Isoallicin-Analoga (Homoisoallicin) entstehen. Ein Massenpeak des Allicin-Analoga mit einer Masse von 190 g/mol ( $m/z$  191, positive Ionisierung) war in der MS-Messung zu sehen, zeigte aber eine sehr schwache Intensität in Relation zu dem Signal von **Substanz 6**. Die Intensität war zu schwach um eine aussagekräftige MS/MS-Fragmentierung durchzuführen.

Homoallicin müsste sich wie auch Allicin spontan

zu **Substanz 6** einem Alkyldisulfid umsetzen

können. Die Häufigkeit unserer **Substanz 6** in der

Probe weist darauf hin.

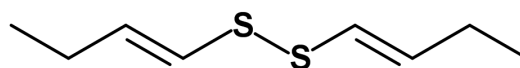


Abb. 3.21: **Substanz 6**, *Nectaroscordum*

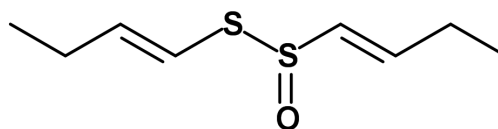


Abb. 3.22: Homoisoallicin, *Nectaroscordum*

### 3.2.2.2 Identifizierung von Substanz 7 (Di-(1-S-Sulfoxymethyl-butyl)-disulfid)

**Substanz 7** hatte eine Masse von 302 g/mol ( $m/z$  303, positive Ionisierung).

Die HR-MS-Messung von **Substanz 7** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel von  $C_{10}H_{23}O_2S_4$   $[M+H]^+$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+H]^+$  303,0628 korrelierte gut mit

### 3. Ergebnisse

dem zu erwartenden Wert von  $[M+H]^+$  303,0581. Bei der MS/MS-Fragmentierung der Substanz fand sich die positiv ionisierte **Substanz 6** als Fragment. Des Weiteren fand sich ein  $m/z$  151  $[m]^+$  Fragment. Dies wies auf eine Spaltung des Moleküls in der Mitte hin. Von der **Substanz 7** zeigte sich ein eindeutiges Fragmentierungsschema. Es wurden von der **Substanz 7** zweimal Fragmente mit 64 amu abgespalten (Zwischenfragment  $m/z$  239  $[m+H]^+$ ). Außerdem zeigte sich eine Abspaltung von einem Neutralteilchen mit 18 amu ( $m/z$  285  $[m+H]^+$ ). Dies

spricht für die Abspaltung eines Wassermoleküls. Das zweimalige Abspalten von 64 amu hätte auf 4 zusätzliche Schwefelatome hindeuten können. Durch die Wasserabspaltung musste allerdings mindestens ein Sauerstoff in der Substanz enthalten sein. Durch den Vergleich der **Substanz 7** mit den ersten Reaktionsprodukten, die bei der Bildung der Cepaene entstehen, konnte die Struktur von **Substanz 7** verifiziert werden. Durch die Doppelbindungen ist das Alkyldisulfid sehr reaktiv und kann mit zwei Methylsulfensäuren, die an den Doppelbindungen angreifen, reagieren. Dadurch entsteht das Di-(1-S-Sulfoxymethyl-Butyl)-Disulfid.

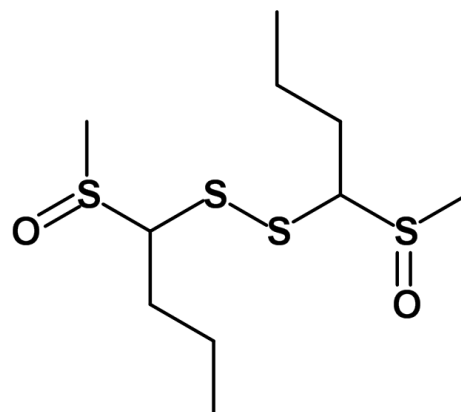


Abb. 3.23: **Substanz 7**, *Nectaroscordum*

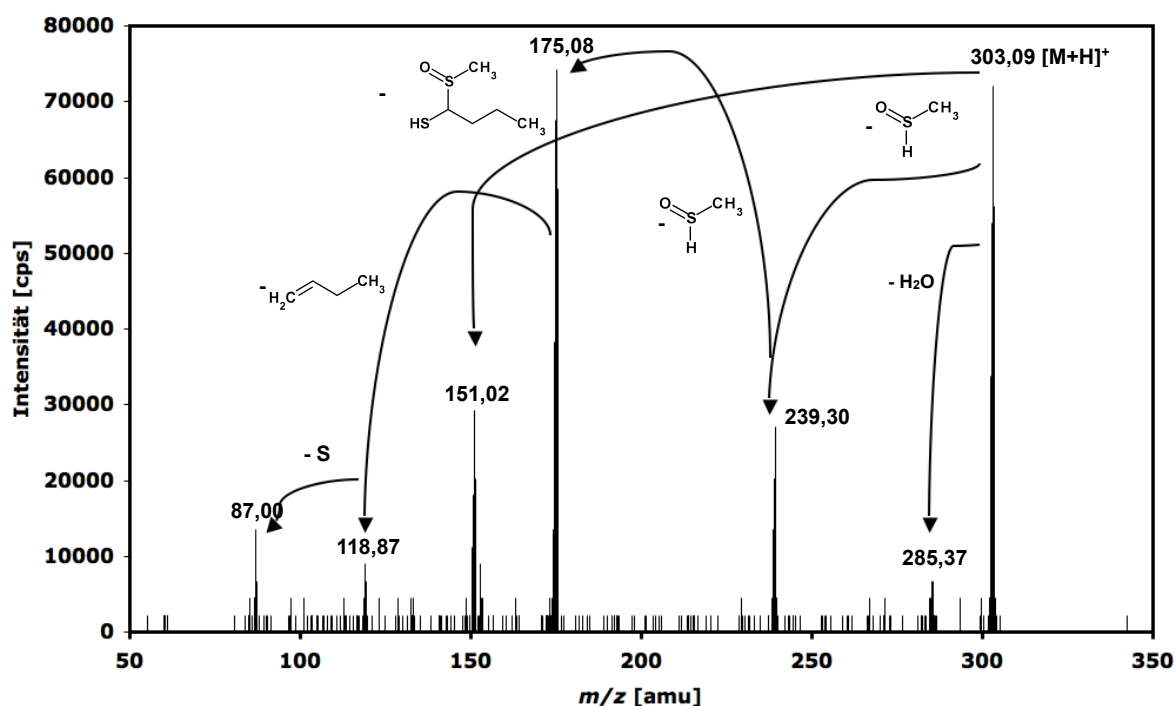


Abb. 3.24: Fragmentierungsmuster von **Substanz 7**

### 3.2.2.3 Identifizierung der Substanzen 8 (1-S-Sulfoxymethyl-butyl-1'-S-Sulfoxybutyl-butyl-disulfid) und Substanz 9 (1-S-Sulfoxymethyl-butyl-1'-S-sulfoxy-1-butenyl-butyl-disulfid)

Die Substanzen 8 und 9 sind Substanzen, die nach demselben Schema wie **Substanz 7** aus **Substanz 6** gebildet werden. **Substanz 8** hatte eine Masse von 344 g/mol ( $m/z$  345, positive Ionisierung). Die HR-MS-Messung des Natriumadduktes von **Substanz 8** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel von  $C_{13}H_{28}O_2S_4Na$   $[M+Na]^+$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+Na]^+$  367,0854 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+Na]^+$  367,0870. **Substanz 9** hatte eine Masse von 342 g/mol ( $m/z$  343, positive Ionisierung). Die HR-MS-Messung des Natriumadduktes von **Substanz 9** ließ auf ein Molekül mit der Summenformel von  $C_{13}H_{26}O_2S_4Na$   $[M+Na]^+$  schließen. Die ermittelte Masse von  $[M+Na]^+$  365,0708 korrelierte gut mit dem zu erwartenden Wert von  $[M+Na]^+$  365,0713. Bei der MS/MS Fragmentierung von beiden Substanzen zeigten sich die typischen Fragmente, wie  $m/z$  175  $[m+H]^+$ ,  $m/z$  151  $[m]^+$  und  $m/z$  87  $[m]^+$ . Dieses sprach für den Grundkörper, vergleichbar mit **Substanz 6** und einem 1-S-Sulfoxymethyl-Butyl-Sulfid-Rest ( $m/z$  151  $[m]^+$ ) in beiden Molekülen. Die Massendifferenz zwischen **Substanz 7** und **Substanz 8** betrug 42 g/mol, bzw. 40 g/mol bei **Substanz 7** in Vergleich mit **Substanz 9**. Diese Massendifferenz erklärt sich durch eine Reaktion der **Substanz 6** zum einem mit einer Methylsulfensäure und zum anderen durch eine weitere Reaktion entweder mit einer Butylsulfensäure (**Substanz 8**) oder einer 1-Butenylsulfensäure (**Substanz 9**). Die Fragmentierungsmuster und HR-MS-Messung legen dies nahe.

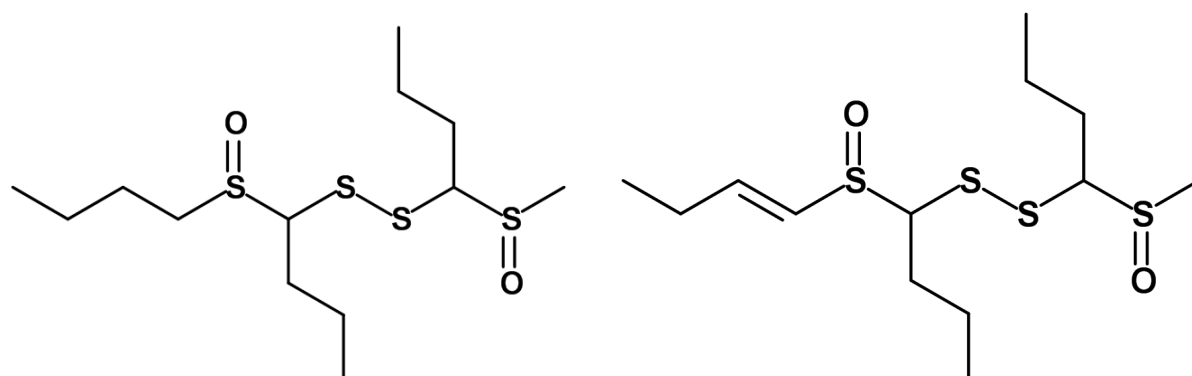


Abb. 3.25: **Substanz 8** und **Substanz 9**, *Nectaroscordum*

### 3.3 Quantitative Untersuchungen der Pflanzen-Proben

Mit Hilfe von Co-Chromatogrammen, HPLC-MS- und MS/MS-Messungen der OPA-derivatisierten Standards (Sulfoxide und Aminosäuren) oder Naturstoffe konnten Peaks mit bestimmten Retentionszeiten folgende Stoffe zugeordnet werden.

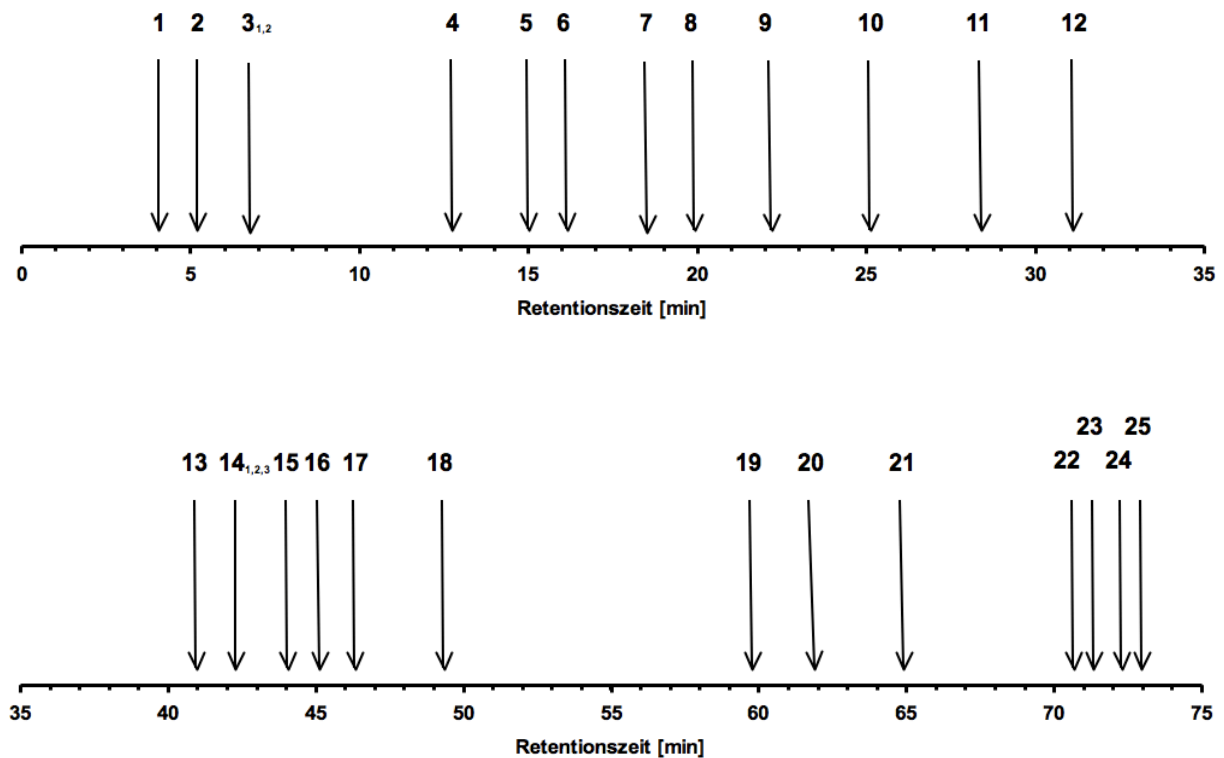


Abb. 3.26: Retentionszeiten von identifizierten Substanzen 1. Asparaginsäure, 2. Glutaminsäure, 3.1  $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin (**GIA**), 3.2  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin (**GHIA**) 4. Asparagin, 5. Histidin, 6. Glutamin, 7. (+)-Methiin (**Me**), 8. Serin, 9. S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid (**Pyri-CSO**), 10. Arginin, 11. Threonin, 12. Glycin, 13. (+)-Alliin (**A**), 14.1 (+)-Isoalliin (**IA**), 14.2 (+)-Marasmin (**Ma**), 14.3  $\gamma$ -Glutamyl-S-(1-Butenyl)-Cystein (**DGHIA**), 15. Tyrosin, 16. Alanin, 17. Propiin (**P**), 18. S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid (**Pyrr-CSO**), 19. (+)-Homoisoalliin (**HIA**), 20. (+)-Butiin (**B**), 21. Valin, 22. Tryptophan, 23. Phenylalanin, 24. Isoleucin, 25. Leucin

Das  $\gamma$ -Glutamyl-Isoalliin (**GIA**) wurde in Zwiebeln von *Allium oschaninii* eindeutig mittels NMR identifiziert. Daneben gibt es das  $\gamma$ -Glutamyl-Alliin. Eine Auftrennung dieser beiden Stoffe mit der zugrunde liegenden HPLC- und HPLC-MS-Methode ist nicht möglich. Ein Peak mit der Masse des GIA in einer Probe, in der kein Isoalliin sondern nur Alliin vorkommt, lässt auf das Auftreten von  $\gamma$ -Glutamyl-Alliin schließen.

### 3. Ergebnisse

Beide Substanzen besitzen dieselbe Molmasse. Darum wurden für die quantitativen Betrachtungen diese beiden möglichen Stoffe als  $\gamma$ -Glutamyl-(X-Propenyl)-Cysteinsulfoxid (GPC) eingeordnet.

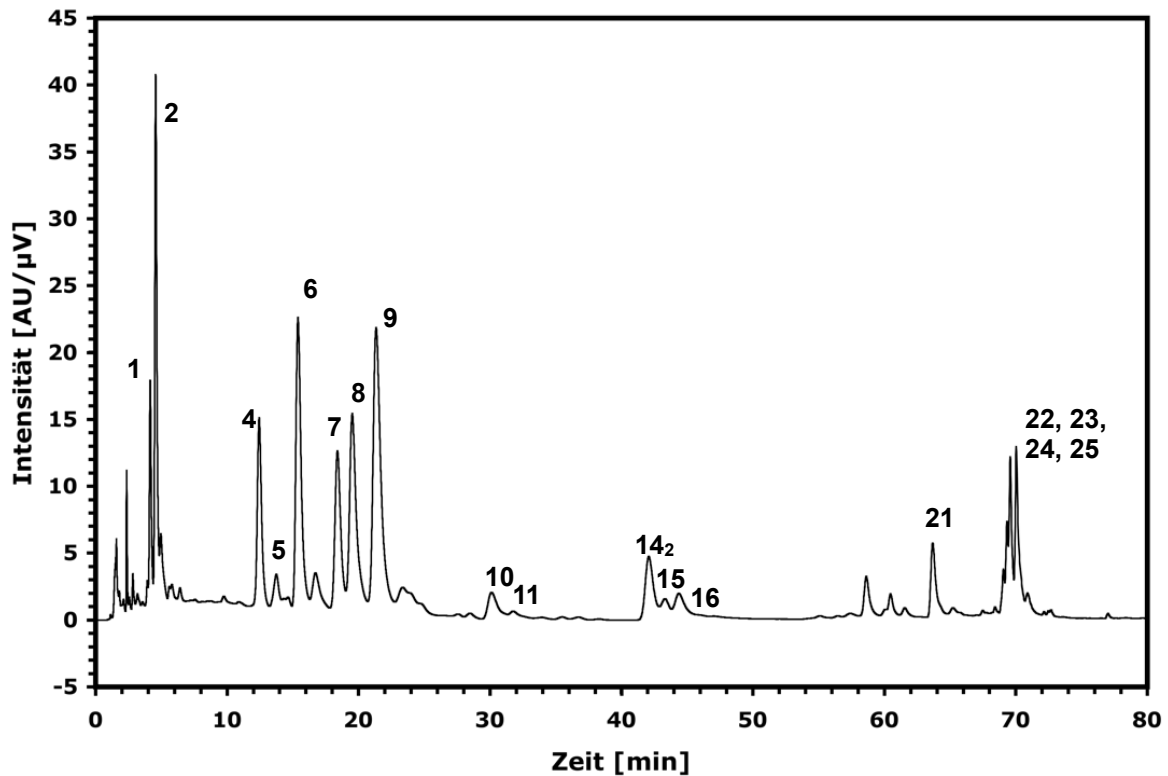


Abb. 3.27: Beispiel eines HPLC-Chromatogramms von Acc.No. 1086/2 Z *Allium stipitatum*, UV-Detektor: 334 nm; Nummerierung siehe **Abb. 3.26**

Die einzelnen untersuchten Proben wurden auf ihren Gesamtgehalt an Cysteinsulfoxiden (CSO) bezogen auf die Einwaage des Extraktes miteinander verglichen. Des Weiteren wurden ebenfalls die relativen Anteile der einzelnen Cysteinsulfoxide in Bezug auf den Cysteinsulfoxidgehalt untersucht. Die Aminosäuren wurden ebenfalls quantifiziert. **22,23,24** und **25** konnten nicht getrennt werden und wurden darum aus der quantitativen Analyse ausgeklammert.

### 3.3.1 Massenverluste von Extrakten

Der Wassergehalt und die Beschaffenheit des Probenmaterials schwankte sehr stark. Dies war schon makroskopisch durch eine unterschiedliche Beschaffenheit der Zwiebeln zu beobachten (Probendaten siehe **Tab. 7.1**). Die Auswaagen der Extrakte schwankten dadurch sehr stark zueinander.

<b>Acc.No.</b>	<b>Extrakt</b>	<b>Probeneinwaage an Frischmaterial [g]</b>	<b>relative Extraktausbeuten [%]</b>
4223	1	0,3596	21,89
4223	2	0,3790	22,48
4213	1	0,2140	51,54
4211	1	0,1450	45,24
4211	2	0,2362	49,70
4212	1	0,3463	20,36
4212	2	0,2378	22,67
4214	1	0,4145	35,92
4214	2	0,3788	26,53
4207	1	0,1820	32,42
4206	1	0,5874	22,11
4206	2	0,5106	29,89
4208	1	0,6823	23,68
4208	2	0,3515	20,48
4209	1	0,2231	19,45
4220	1	0,2278	15,32
4220	2	0,2433	27,62
4201	1	0,2453	16,63
4201	2	0,4169	16,02
4199	1	0,6645	25,33
4199	2	0,6813	28,49

### 3. Ergebnisse

<b>Acc.No.</b>	<b>Extrakt</b>	<b>Probeneinwaage an Frischmaterial [g]</b>	<b>relative Extraktausbeuten [%]</b>
4204	1	0,3003	16,25
4204	2	0,2186	18,07
1037	1	0,4305	84,79
1037	2	0,4448	77,14
1038	1	0,5520	59,80
1038	2	0,5610	60,50
1039	1	0,7181	22,82
1039	2	0,7424	26,83
1040	1	0,4697	10,96
1040	2	0,2204	16,42

Tab. 3.18: Extraktausbeuten in Bezug auf die Einwaage des Frischmaterials

Aufgrund der starken Schwankungen der Auswaagen der Extrakte sind folgende Werte verglichen worden. Zum einen der Anteil aller identifizierbarer Cysteinsulfoxide an der ursprünglichen Extrakteinwaage und zum anderen der relative Anteil der einzelnen Cysteinsulfoxide an dem Gesamtanteil der Cysteinsulfoxide.



### **3.3.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide**

Proben die bisher nur vorläufig einer Art zugeordnet worden sind, sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.

#### **3.3.2.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung *Melanocrommyum***

Für den Vergleich der Proben aus der Untergattung *Melanocrommyum* wurde die aktuelle Einordnung nach Fritsch et al. [2010] verwendet.

##### **3.3.2.1.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Acanthoprason***

Von der Sektion *Acanthoprason* wurden Extrakte von folgenden Arten untersucht:

*Allium akaka* (A)

*Allium austroiranicum* (B)

*Allium derderianum* (C)

*Allium shelkovnikovii* (D)

*Allium zagricum* (E)

*Allium graveolens* (F)

*Allium materculae* (G)

*Allium ubipetrense* (H)

Mittels HPLC-MS konnten in allen Proben drei Cysteinsulfoxide nachgewiesen werden. Diese waren das zu erwartende Methiin, das Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Die Proben von *Allium akaka*, *Allium zagricum* und *Allium ubipetrense* enthielten die höchsten Gehalte an Cysteinsulfoxiden. Proben von diesen Arten zeigten Sulfoxid-Konzentrationen über 0,4% bezogen auf die Extrakteinwaage. Die höchste hatte die Acc.No. 1153 D Z1 von *Allium ubipetrense* mit  $0,7132\% \pm 0,0230\%$ .

Methiin war in fast allen Proben das vorherrschende Cysteinsulfoxid. Nur in den Proben von *Allium graveolens* und *Allium materculae* war das *Methiin* nur mit ungefähr 50% Anteil enthalten. Das zweithäufigste Cysteinsulfoxid in den Proben von der Sektion *Acanthoprason* war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Marasmin war das dritthäufigste Cysteinsulfoxid. Nur in den Proben von *Allium graveolens* und *Allium materculae* war das Marasmin mit einem

### 3. Ergebnisse

Anteil von über 10% am Cysteinsulfoxidgehalt vertreten. In zwei Proben von *Allium ubipetrense* war außerdem Propiin nachweisbar. Dies waren die einzigen Proben in der gesamten Untergattung *Melanocrommyum*, in denen Propiin nachgewiesen werden konnte.

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 1054/1 Z	0,6304	0,0786	82,77	0,54	4,31	0,26	-	-	12,92	0,08
A	Acc. 1054/2 Z	0,5067	0,0079	93,53	1,39	6,47	0,44	-	-	11,24	0,66
B	Acc. 1235 Z1	0,0480	0,0023	57,95	4,40	-	-	-	-	42,05	1,63
B	Acc. 1235 Z2	0,1379	0,0096	83,36	7,40	-	-	-	-	16,64	1,07
B	Acc. 1237 Z2	0,1069	0,0025	95,28	3,17	1,47	0,07	-	-	3,25	0,32
B	Acc. 1242 Z1	0,0652	0,0052	94,59	9,44	2,68	0,35	-	-	2,73	0,21
B	Acc. 1242 Z2	0,0765	0,0010	88,89	1,42	3,53	0,07	-	-	7,57	0,38
C	Acc. 1207 Z1	0,0595	0,0032	75,87	4,19	14,25	1,25	-	-	9,89	0,56
D	Acc. 1062/1 Z	0,2548	0,0029	65,63	0,87	5,86	0,38	-	-	28,52	0,23
D	Acc. 1062/2 Z	0,1689	0,0081	72,86	2,60	4,20	0,94	-	-	22,94	2,01
D	Acc. 1063/1 Z	0,2980	0,0027	63,36	0,33	5,98	0,57	-	-	30,66	0,56
D	Acc. 1063/2 Z	0,2456	-	72,68	0,33	0,79	-	-	-	26,52	0,44
E	Acc. 1184 Z1	0,7300	0,0358	77,62	3,98	7,31	0,21	-	-	15,08	0,73
E	Acc. 1184 Z2	0,4370	0,0105	68,85	1,83	6,68	0,38	-	-	24,48	1,12
F	Acc. 1160 Z1	0,2986	-	40,54	0,48	24,78	0,72	-	-	34,68	0,34
F	Acc. 1142/1 Z	0,1811	0,0052	18,63	0,74	22,66	1,25	-	-	58,71	1,65
G	Acc. 1060/2 Z	0,2965	0,0018	41,63	0,28	13,03	0,34	-	-	45,34	0,41
G	Acc. 1064/1 Z	0,5256	0,0018	57,15	0,20	12,40	0,07	-	-	30,45	0,07
G	Acc. 1064/2 Z	0,4030	0,0020	57,65	0,48	13,67	0,09	-	-	28,68	0,21
H	Acc. 1112/1 Z	0,2611	0,0016	62,78	0,26	4,37	0,05	-	-	32,85	0,47
H	Acc. 1149 Z2	0,3730	0,0057	76,83	0,62	6,18	0,26	-	-	16,99	0,86
H	Acc. 1153 D Z1	0,7132	0,0230	88,37	3,00	6,25	0,14	-	-	5,38	0,48
H	Acc. 1153 D Z2	0,1552	0,0014	62,86	0,56	4,52	0,25	-	-	32,61	0,17
H	Acc. 1153 Z1	0,1824	0,0027	56,92	0,83	6,06	0,08	3,27	0,22	33,75	0,54
H	Acc. 1153 Z2	0,4880	0,0116	87,18	2,61	5,06	0,60	1,76	0,08	6,00	0,14
H	Acc. 1154 Z1	0,4175	0,0095	83,57	1,81	7,15	0,19	-	-	9,27	0,36
H	Acc. 1154 Z2	0,2092	0,0030	76,59	1,71	8,07	0,44	-	-	15,34	0,63

### 3. Ergebnisse

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
H	Acc. 1155 Z1	0,3024	0,0007	97,46	0,71	2,54	0,52	-	-	-	-
H	Acc. 1155 Z2	0,6190	-	92,67	0,62	1,16	0,11	-	-	6,17	0,00

Tab. 3.19: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Acanthoprason*

Die Probe Acc.No. 1142/1 Z von *Allium materculae* unterschied sich am deutlichsten von allen anderen Proben. Hier war nicht das Methiin (18,63%  $\pm$  0,74%) das vorherrschende Cysteinsulfoxid, sondern das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid (58,71 %  $\pm$  1,65%).

#### 3.3.2.1.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Acmopetala*

Von der Sektion *Acmopetala* wurden Extrakte von folgenden Arten untersucht:

*Allium costatovaginatatum* (A)

*Allium tashkenticum*(B)

*Allium tschimganicum* (C)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 4213/1 Z	0,2712	0,0038	77,06	0,96	22,94	0,55	-	-
B	Acc. 4211/2 Z	0,9943	0,0027	80,88	0,07	15,46	0,02	3,66	0,34
B	Acc. 4250 Z1	0,1058	0,0130	33,24	3,11	27,71	3,46	39,05	3,80
B	Acc. 4250 Z2	0,1161	0,0006	42,41	0,21	28,65	0,25	28,94	0,33
C	Acc. 4218/1 Z	0,4050	0,0253	43,91	3,69	-	-	56,09	2,27
C	Acc. 4218/2 Z	0,2365	0,0019	50,58	1,04	-	-	49,42	0,64

Tab. 3.20: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Acmopetala*

Die Proben von den verschiedenen Arten unterschieden sich deutlich voneinander.

Der Gesamtsulfoxidgehalt schwankte zwischen 0,1058%  $\pm$  0,0130% (Acc.No. 4250 Z1, *Allium tashkenticum*) und 0,9943%  $\pm$  0,0027% (Acc.No. 4247/1 Z, *Allium tashkenticum*). Das Verhältnis einzelner Cysteinsulfoxide untereinander und die Zusammensetzung der

### 3. Ergebnisse

Cysteinsulfoxide, die in den Proben enthalten waren, unterschieden sich ebenfalls deutlich. Alle Proben von *Allium tashkenticum* enthielten Methiin, Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Proben von *Allium tschimganicum* (Acc. No 4218) enthielten nur Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid, wobei beide jeweils etwa 50% des Gehaltes ausmachten. Die Probe von *Allium costatovaginatatum* (Acc.No. 4213/1 Z) enthielt nur Methiin und Marasmin. Methiin machte hier  $77,06\% \pm 0,96\%$  vom Gesamtsulfoxidgehalt aus.

#### 3.3.2.1.3 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Compactoprason*

Von der Sektion *Compactoprason* wurden Extrakte von *Allium macleanii* untersucht:

##### *Allium macleanii* (A)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 6240/1 Z	0,2093	0,0037	12,00	0,17	88,00	1,66
A	Acc. 6240/2 Z	0,1501	0,0301	19,54	3,19	80,46	17,57
A	Acc. 6256/1 Z	0,4600	0,0040	24,51	0,62	75,49	0,36
A	Acc. 6256/2 Z	0,3281	0,0045	10,61	0,14	89,39	1,40

Tab. 3.21: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben von *Allium macleanii*

Die Proben von *Allium macleanii* zeigten Gesamtcysteinsulfoxidgehalte von  $0,15\% \pm 0,03\%$  (Acc.No. 6240/2 Z) bis  $0,460\% \pm 0,004\%$ . Die enthaltenen Cysteinsulfoxide waren Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid, das stärker konzentriert war als das Methiin und bis  $89,4\% \pm 1,4\%$  der Gesamtmenge an Cysteinsulfoxiden ausmachte.

### 3.3.2.1.4 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion Kaloprason

Von der Sektion *Kaloprason* wurden Extrakte von folgenden *Allium*-Arten untersucht:

*Allium alexianum* (A)

*Allium nevskianum* (B)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 4242 Z1	0,2278	0,0100	36,07	1,02	15,00	0,59	48,93	3,96
A	Acc. 4242 Z2	0,1948	0,0011	42,41	0,21	28,65	0,25	28,94	0,33
B	Acc. 4286 Z1*	0,0640	0,0014	86,30	1,54	4,70	0,40	9,01	0,73
B	Acc. 4286 Z2*	0,0666	0,0020	89,00	2,94	5,90	0,46	5,10	0,90
B	Acc. 4288 Z1*	0,0228	-	95,32	0,28	4,68	0,23	Spuren	-
B	Acc. 4288 Z2*	0,0334	-	96,16	3,53	3,84	1,15	Spuren	-

Tab. 3.22: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Kaloprason*

In den Proben von *Allium alexianum* lag der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt bei ca. 0,2% (0,23%  $\pm$  0,01%, Acc.No. 4241 Z1; 0,195%  $\pm$  0,001%, Acc.No. 4241 Z2). Die drei vertretenen Cysteinsulfoxide waren Methiin, Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Die Hauptkomponenten waren Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid.

Die Proben von *Allium nevskianum* zeigten eine deutlich niedrigere Gesamtcysteinsulfoxid-Konzentration. Diese war kleiner als 0,07% und lag teilweise nur bei 0,02% (Acc.No. 4288 Z1). In diesen Proben waren ebenfalls alle drei letztgenannten Cysteinsulfoxide enthalten. Das dominierende Cysteinsulfoxid war das Methiin (z.B. Acc. No 4286 Z2; 89,00%  $\pm$  2,94%). In den Proben von Acc.No. 4288 konnte das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid per HPLC-MS nachgewiesen werden; allerdings war es zu gering enthalten; um es per HPLC quantitativ auszuwerten.

### 3.3.2.1.5 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Megaloprason*

Von der Sektion *Megaloprason* wurden von *Allium suworowii* (**A**) Extrakte hergestellt und untersucht.

#### *Allium suworowii* (**A**)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 4247/1 Z	2,2505	0,0028	29,93	0,06	70,07	0,13	-	-
A	Acc. 4247/1 Z	1,1251	0,0882	3,64	0,23	96,36	2,61	-	-
A	Acc. 4247/2 Z	0,3898	0,0013	4,22	0,11	95,78	0,29	-	-
A	Acc. 4247/2 Z	1,1208	0,0140	4,03	0,02	95,97	1,03	-	-
A	Acc. 4276 Z2*	0,5726	0,0028	25,30	1,13	55,43	1,44	19,27	0,85

Tab. 3.23: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Megaloprason*

Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in den Proben von *Allium suworowii* schwankte stark zwischen  $0,3898\% \pm 0,0013\%$  (Acc.No. 4247/2 Z) und  $2,2505\% \pm 0,0028\%$  (Acc.No. 4247/1 Z). Die Zusammensetzung der Cysteinsulfoxide war in den *Allium suworowii*-Proben deutlich anders als bei anderen Zwiebelproben der Untergattung *Melanocrommyum*. In den Proben der Acc.No. 4247 war das vorherrschende Cysteinsulfoxid das Marasmin mit Anteilen von über 70% bis hin zu 96%. Diese hohe Konzentration an Marasmin ist einzigartig in den untersuchten Proben. In keiner weiteren *Melanocrommyum*-Probe wurden derart hohe Marasmin-Anteile gemessen. Im Unterschied zu den Proben von Acc.No. 4247 zeigte sich eine weitere Probe von *Allium suworowii*. Die vermessene Probe von Acc.No. 4276 zeigte neben Methiin und Marasmin außerdem noch das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Aber auch bei dieser Probe hatte das Marasmin den höchsten Anteil ( $55,43\% \pm 1,44\%$ ).

### 3.3.2.1.6 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Melanocrommyum*

Von der Sektion *Melanocrommyum* wurden Extrakte von folgenden Arten untersucht:

*Allium keusgenii* (A)

*Allium bisotunense* (B)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	M [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 1198 Z1	0,1465	0,0068	63,70	3,42	13,37	1,08	22,92	0,20
A	Acc. 1198 Z2	0,1223	0,0029	44,53	1,45	25,98	0,72	29,49	1,24
B	Acc. 1093/1 Z	0,1077	0,0010	87,07	1,49	12,93	0,43	35,57	1,27
B	Acc. 1093/2 Z	0,1408	0,0041	57,45	2,27	10,07	0,65	32,48	1,28

Tab. 3.24: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Melanocrommyum*

Die Proben aus der Sektion *Melanocrommyum* zeigten niedrigen Cysteinsulfoxidgehalte. Diese schwankten zwischen  $0,1077\% \pm 0,0010\%$  (Acc.No. 1093/1 Z, *Allium bisotunense*) und  $0,1465\% \pm 0,0068\%$  (Acc.No. 1198 Z1, *Allium keusgenii*). Das vorherrschende Cysteinsulfoxid war das Methiin mit Anteilen bis zu  $87,07\% \pm 1,49\%$  (Acc.No. 1093/1 Z, *Allium bisotunense*). Das zweithäufigste Cysteinsulfoxid war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Dies zeigte in den Proben von *Allium bisotunense* im Vergleich zu dem dritten Cysteinsulfoxid Marasmin einen deutlich höheren Anteil als in den Proben von *Allium keusgenii*.

### 3.3.2.1.7 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Procerallium*

Von der Sektion *Procerallium* wurden von folgenden Arten Extrakte hergestellt und untersucht:

*Allium stipitatum* (A)

*Allium altissimum* (B)

*Allium bakhtiaricum* (C)

*Allium jesdianum* (D)

*Allium jesdianum* subsp. *remediorum* (E)

*Allium jesdianum* subsp. *angustitepolum* (F)

*Allium rosenorum* (G)

Mittels HPLC-MS-Verifizierung wurde festgestellt, dass nur in zwei der Arten, die zu der gleichen Sektion zählen, das neu gefundene S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid enthalten war. Diese zwei Arten waren *Allium stipitatum* und *Allium altissimum*.

Der Gesamt-Sulfoxidgehalt in Proben der Sektion *Procerallium* lag zwischen 0,0893% ± 0,0008% (Acc.No. 1156 Z1 *Allium bakhtiaricum*) und 1,544% ± 0,034% (Acc.No. 4206 Z1 *Allium altissimum*). In den Proben von *Allium stipitatum* war das vorherrschende Cysteinsulfoxid das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid. Bei den Proben von *Allium altissimum* waren sowohl das Methiin als auch das 2-S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid stark vertreten. In Proben von *Allium stipitatum* und *Allium altissimum* war das Marasmin das am schwächsten enthaltene Cysteinsulfoxid. In Acc.No. 1240 Z2 *Allium stipitatum* zeigte es einen maximalen Anteil von 24,09% ± 0,14%. In Proben von *Allium bakhtiaricum* war Methiin das Cysteinsulfoxid mit den größten Anteil.

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Pyri-CSO [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 1086/2 Z	0,2144	0,0062	20,65	1,11	66,68	1,75	12,67	1,02	-	-
A	Acc. 1090/2 Z	0,2985	0,0050	15,13	0,15	74,43	0,96	10,44	0,30	-	-
A	Acc. 1240 Z2	0,3147	0,0033	30,06	0,28	45,85	0,95	24,09	0,14	-	-
A	Acc. 4238/2 Z*	0,4235	0,0014	37,69	1,15	51,44	1,78	10,88	0,13	-	-
B	Acc. 4206 Z1	1,5442	0,0340	55,61	1,26	25,54	0,87	18,85	0,80	-	-
B	Acc. 4206 Z2	1,1890	0,0455	40,91	0,77	41,72	2,11	17,37	3,26	-	-



### 3. Ergebnisse

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Pyri-CSO [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
C	Acc. 1156 Z1	0,3178	0,0037	91,31	0,92	-	-	-	-	8,69	0,31
C	Acc. 1156 Z2	0,3323	0,0068	91,57	3,03	-	-	-	-	8,43	1,38
C	Acc. 1158 Z1	0,1719	0,0012	80,89	0,53	-	-	-	-	19,11	0,30
C	Acc. 1158 Z2	0,3095	0,0079	70,82	2,07	-	-	-	-	29,18	0,99
D	Acc. 1178 Z1	0,1991	0,1724	13,85	0,06	-	-	-	-	86,15	1,46
D	Acc. 1178 Z2	0,4869	0,0041	15,74	0,30	-	-	-	-	84,26	0,60
E	Acc. 1172 Z1	0,1392	0,0054	73,80	2,78	-	-	-	-	26,20	1,89
E	Acc. 1172 Z2	0,1259	0,0126	32,61	5,44	-	-	-	-	67,39	4,27
E	Acc. 1180 Z2	0,7072	0,0050	26,37	0,77	-	-	-	-	73,63	0,79
F	Acc. 4241 Z2	0,4341	0,0043	26,79	2,85	-	-	-	-	73,21	4,00
G	Acc. 4293 Z1*	0,0893	0,0008	22,80	0,59	-	-	-	-	77,20	0,89
G	Acc. 4293 Z2*	0,1220	0,0019	17,18	0,60	-	-	-	-	82,82	1,42
G	Tax 0653 Z8	0,2080	0,0037	4,43	0,25	-	-	-	-	95,57	1,67

Tab. 3.25: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Procerallium*

#### 3.3.2.1.8 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Pseudoprason*

Von der Sektion *Pseudoprason* wurden mehrere *Allium koelzii* Proben untersucht:

*Allium koelzii* (A)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Pyri-CSO [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 1095/2 Z	0,1058	0,0008	84,58	0,87	-	-	-	-	15,42	0,12
A	Acc. 1107/2 Z	0,0353	0,0148	64,41	0,31	-	-	10,04	0,72	25,55	0,87
A	Acc. 1110/2 Z	0,3064	0,0090	27,93	0,33	54,01	1,87	18,07	1,42	-	-

Tab. 3.26: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Pseudoprason*

### 3. Ergebnisse

Die Proben von *Allium koelzii* unterschieden sich im Gesamtcysteinsulfoxidgehalt, der zwischen  $0,0353\% \pm 0,0148\%$  (Acc.No. 1107/2 Z) und  $0,3064\% \pm 0,0090\%$  (Acc.No. 1110/2 Z) lag. In allen Proben war Methiin enthalten. Daneben zeigten sich entweder das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid, das Marasmin oder das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid.

#### 3.3.2.1.9 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in den Sektionen Asteroprason, Miniprason, Regeloprason, Stellata und Verticillatta

Als Vertreter der Sektion *Asteroprason* wurde ein Extrakt von *Allium elburzense* (**A**) auf den Gehalt an Cysteinsulfoxiden analysiert. Von der Sektion *Miniprason* wurde ein Extrakt von *Allium karataviense* (**B**) untersucht. Aus der Sektion *Regeloprason* wurde ein Extrakt von *Allium cupuliferum* ssp. *cupuliferum* (**C**) untersucht. Ein Extrakt von *Allium taeniopetalum* aus der Sektion *Stellata* (**D**) wurde auch untersucht. Sektion *Verticillatta* war mit 2 Extrakten von *Allium verticillatum* (**E**) vertreten.

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 1206/2 Z	0,0905	0,0078	57,17	5,94	8,12	0,83	34,70	2,69
B	Acc. 4248 Z1	0,3251	0,0033	52,95	0,75	8,41	0,35	38,64	0,17
C	Acc. 4199/1 Z	0,2690	0,0008	78,09	0,28	-	-	21,91	0,52
D	Acc. 4246 Z2	0,0906	0,0029	35,64	1,02	12,24	1,87	52,12	0,67
E	Acc. 4284 Z1*	0,2578	0,0178	84,38	6,60	10,08	0,95	5,54	0,45
E	Acc. 4284 Z2*	0,4510	0,0252	82,12	4,64	7,84	0,08	10,04	0,79

Tab. 3.27: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata* und *Verticillatta*

Der Gesamtsulfoxidgehalt bezogen auf die Extrakteinwaage lag zwischen  $0,0905\% \pm 0,0078\%$  (Acc.No. 1206/2 Z, *Allium elburzense*) und  $0,4510\% \pm 0,0252\%$  (Acc.No. 4284 Z2, *Allium verticillatum*). In den Proben der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason* und *Verticillatta* war das Methiin das vorherrschende Cysteinsulfoxid mit relativen Anteilen zwischen  $52,95\% \pm 0,75\%$  (Acc.No. 4248 Z1, *Allium karataviense*) und  $84,38\% \pm 6,60\%$  (Acc.No. 4284 Z1, *Allium verticillatum*). In der Probe von *Allium taeniopetalum* aus der Sektion *Stellata* war Methiin nur mit einem Anteil von  $35,84\% \pm 1,02\%$  enthalten. In den Anteilen der weiteren in diesen Sektionen gefundenen Cysteinsulfoxide Marasmin und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid unterschieden sich die Proben.

### 3. Ergebnisse

In den Proben von *Allium verticillatum* waren diese beiden Sulfoxide relativ gleichmäßig zueinander vertreten (ca. 10% relativer Anteil). Dagegen hatte das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid in der Probe von *Allium karataviense* mit  $38,64\% \pm 0,17\%$  (Acc.No. 4248 Z1) einen deutlich höheren Anteil als das Marasmin, das in dieser Probe nur mit  $8,41\% \pm 0,35\%$  relativen Anteil enthalten war. In der Probe von *Allium cupulifferum* ssp. *cupulifferum* fehlte das Marasmin völlig.

#### 3.3.2.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Untergattung *Cepa*

Von der Untergattung *Cepa* wurden verschiedenste Zwiebel-Proben analysiert. Der Hauptaugenmerk lag auf *Allium oschaninii* aus der Sektion *Cepa*. Es wurden noch weitere Arten analysiert. Diese sind die Wildformen.

Art	Sektion
<i>Allium vavilovii</i> (F)	<i>Cepa</i>
<i>Allium asarense</i> (G)	<i>Cepa</i>
<i>Allium praemixtum</i> (H)	<i>Cepa</i>
<i>Allium oschaninii</i> (I)	<i>Cepa</i>
<i>Allium fedschenkoanum</i> (J)	<i>Annuloprason</i>

Tab. 3.28: verschiedene Arten der Untergattung *Cepa*

Daneben wurden noch Proben mehrerer Kulturformen von, in Georgien kultivierten, *Allium cepa* untersucht. Diese wurden von den georgischen Botanikern in spezielle Gruppen unterteilt.

*Cepa aggregatum* C16 (A)

*Cepa common onion group* C19 (B)

*Cepa common onion group* C20 (C)

*Cepa common onion group* C27 (D)

*Cepa aggregatum* C45 (E)

### 3. Ergebnisse

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]	HIA [%]	SD [%]
A	Acc. 2143/1 Z	0,91	0,02	66,47	3,99	6,03	0,19	1,87	0,07	22,71	0,56	2,92	0,14	-	-	-	-
A	Acc. 2143/2 Z	0,64	0,03	70,13	6,22	7,84	0,35	0,96	0,08	13,03	0,56	8,04	0,31	-	-	-	-
B	Acc. 2146/1 Z	0,20	0,00	9,37	0,85	21,04	0,98	2,19	0,12	37,21	1,50	30,19	2,64	-	-	-	-
B	Acc. 2146/2 Z	0,60	0,00	21,67	0,44	22,36	0,17	2,92	0,21	46,81	2,99	6,25	0,33	-	-	-	-
C	Acc. 2147/1 Z	0,50	0,00	41,96	2,47	27,11	1,15	2,28	0,19	19,66	1,09	8,99	0,24	-	-	-	-
C	Acc. 2147/2 Z	0,60	0,10	46,19	1,32	22,80	1,17	1,82	0,16	16,62	0,98	12,57	2,18	-	-	-	-
D	Acc. 2154/1 Z	0,33	0,02	-	-	-	-	26,15	2,08	73,85	3,98	Spuren	Spuren	-	-	-	-
D	Acc. 2154/2 Z	0,45	0,06	30,85	2,33	9,26	0,70	2,44	0,12	27,77	1,84	29,68	0,59	-	-	-	-
E	Acc. 2181/1 Z	0,20	0,00	9,27	0,25	22,20	1,42	3,19	0,42	48,41	1,12	16,92	0,90	-	-	-	-
E	Acc. 2181/2 Z	0,20	0,00	5,92	0,52	22,40	1,35	3,37	0,23	51,83	1,45	16,48	0,32	-	-	-	-
F	Acc. 1008 Z2*	1,01	0,01	36,70	1,92	18,93	1,07	2,76	0,40	38,40	2,79	3,20	0,16	-	-	-	-
G	Acc. 1129 Z5*	0,50	0,00	40,25	0,56	41,60	0,69	-	-	9,90	0,51	8,25	0,36	-	-	-	-
G	Acc. 1129 Z6*	0,22	0,01	56,70	0,60	2,11	0,17	4,66	0,35	20,56	1,82	15,97	2,47	-	-	-	-
H	Acc. 4208/1 Z	0,77	0,03	83,70	3,67	-	-	-	-	16,30	1,41	-	-	-	-	-	-
H	Acc. 4208/2 Z	0,49	0,03	14,29	0,08	39,30	1,64	-	-	31,56	1,86	8,97	1,04	-	-	-	-
I	Acc. 4281 Z1*	0,24	0,00	78,46	1,06	0,62	0,03	-	-	20,92	0,38	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 4281 Z2*	0,32	0,00	90,97	0,50	0,93	0,02	-	-	8,10	0,14	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 4289 Z1*	0,42	0,00	94,14	0,52	1,49	0,07	-	-	4,37	0,10	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 4289 Z2*	0,54	0,02	97,53	3,23	0,35	0,15	-	-	2,12	0,24	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6077 Z1	0,35	0,01	30,56	1,17	51,09	0,91	-	-	18,34	0,34	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6077 Z2	0,34	0,02	17,76	0,28	65,10	2,88	-	-	17,14	2,76	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6129 Z5	0,29	0,01	-	-	40,37	2,12	-	-	48,25	1,98	11,38	0,26	-	-	-	-
I	Acc. 6129 Z6	0,81	0,12	37,89	0,59	22,58	0,14	-	-	26,90	0,37	12,63	1,12	-	-	-	-
I	Acc. 6135 Z1	0,03	0,00	100,00	10,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6135 Z2	0,00	0,00	100,00	8,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6182 Z1	0,34	0,02	29,69	0,41	3,56	0,25	-	-	55,87	1,92	10,88	0,43	-	-	-	-
I	Acc. 6182 Z2	0,27	0,02	62,56	7,95	3,41	0,35	-	-	12,12	1,80	14,38	0,67	7,53	0,61	-	-
I	Acc. 6186 D Z1	0,34	0,01	23,95	2,50	16,44	0,24	-	-	49,55	0,42	10,06	0,32	-	-	-	-
I	Acc. 6186 D Z2	0,33	0,00	83,42	0,55	8,71	0,54	-	-	3,88	0,28	3,99	0,11	-	-	-	-
I	Acc. 6186/1 Z	1,36	0,01	82,39	0,46	4,32	0,18	-	-	10,16	0,30	3,12	0,27	-	-	-	-
I	Acc. 6186/2 Z	0,90	0,01	81,25	0,84	5,39	0,25	-	-	9,32	0,85	4,04	0,56	-	-	-	-
I	Acc. 6200 Z1	0,16	0,01	28,38	4,30	25,54	1,10	-	-	15,59	1,20	30,49	3,69	-	-	-	-
I	Acc. 6200 Z2	0,34	0,02	55,90	2,33	20,76	0,55	-	-	8,03	0,27	15,31	2,78	-	-	-	-
I	Acc. 6205 Z1*	0,34	0,04	64,26	8,08	23,28	4,20	-	-	5,42	0,94	7,04	1,01	-	-	-	-
I	Acc. 6205 Z2*	0,29	0,01	64,43	3,98	19,89	1,25	-	-	5,19	0,41	10,48	0,64	-	-	-	-

### 3. Ergebnisse

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyro-CSO [%]	SD [%]	HIA [%]	SD [%]
I	Acc. 6236 Z1*	0,47	0,01	74,96	1,18	2,63	0,05	-	-	22,40	1,23	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6236 Z2*	0,47	0,01	75,96	3,14	2,48	0,06	-	-	21,56	1,15	-	-	-	-	-	-
I	Acc. 6259 Z1*	0,39	0,01	11,11	0,13	13,00	0,58	-	-	27,07	1,21	36,49	1,68	-	-	12,33	1,26
I	Acc. 6259 Z2*	0,42	0,01	16,94	0,22	22,29	1,78	-	-	34,36	1,65	19,14	2,67	-	-	7,27	0,34
I	Acc. 6261 Z1*	0,46	0,01	36,94	0,70	7,61	0,20	-	-	25,45	0,61	30,01	1,90	-	-	-	-
I	Acc. 6261 Z2*	0,50	0,01	26,70	0,86	12,27	0,82	-	-	41,47	1,08	19,56	0,19	-	-	-	-
I	Acc. 1023 Z1	0,09	0,00	59,09	2,06	9,24	0,24	-	-	23,33	1,29	8,34	0,37	-	-	-	-
I	Acc. 1023 Z2	0,07	0,00	52,88	0,14	10,31	0,63	-	-	28,21	1,20	8,60	0,51	-	-	-	-
J	Acc. 6224/1 Z*	2,38	0,06	7,83	0,10	7,53	0,07	-	-	76,47	2,14	8,17	0,14	-	-	-	-
J	Acc. 6224/2 Z*	1,00	0,02	17,34	1,29	8,89	0,39	-	-	72,68	1,94	1,09	0,11	-	-	-	-
J	Acc. 6197/1 Z*	2,40	0,01	14,17	0,47	36,54	0,09	-	-	42,42	0,11	6,87	0,21	-	-	-	-

Tab. 3.29: Gesamt-cysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Untergattung *Cepa*

Der Gesamt-cysteinsulfoxidgehalt in den Proben der Untergattung *Cepa* schwankte in den untersuchten Proben zwischen  $0,0023\% \pm 0,0002\%$  (Acc.No. 6135 Z2, *Allium oschaninii*) und  $2,40\% \pm 0,01$  (Acc.No. 6197/1 Z, *Allium fedschenkoanum*). Die Cysteinsulfoxide Methiin, Isoalliin und das GPC kamen in fast allen Proben vor. Das GPC dominierte den relativen Anteil. Das zweithäufigste Cysteinsulfoxid war in vielen Proben das Isoalliin. Interessanterweise fand sich das Alliin in allen Wild- und Kulturformen mit Ausnahme von *Allium oschaninii* und *Allium fedschenkoanum*. Das Propiin war auch in vielen Proben zu finden, meist aber nur mit niedrigen relativen Anteilen zwischen  $1,09\% \pm 0,11\%$  (Acc.No. 6224/2, *Allium fedschenkoanum*) bis zu  $36,49\% \pm 1,68\%$  (Acc.No. 6259 Z1, *Allium oschaninii*). In Proben von *Allium oschaninii* zeigten sich teilweise auch noch weitere Cysteinsulfoxide.

Hierzu zählten das Homoisoalliin in der Acc.No. 6259 Z1, ( $12,33\% \pm 1,26\%$ ) und in der zweiten Zwiebelprobe der Acc.No. 6259 ( $7,27\% \pm 0,34\%$ ). In der Probe 6182 Z2 zeigte sich das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid ( $7,53\% \pm 0,61\%$ ). Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse dieser Vielzahl an Proben der Untergattung *Cepa* findet sich in der Diskussion (siehe 4.3.2).

### 3. Ergebnisse

#### 3.3.2.3 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung *Allium*

Aus der Untergattung *Allium* waren Zwiebelproben aus 4 Sektionen vertreten und mehrere Proben, die nur vorläufig taxonomisch der Untergattung *Allium* zugerechnet wurden.

##### 3.3.2.3.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Allium*

Von der Sektion *Allium* wurden von folgenden *Allium*-Arten Proben untersucht:

*Allium atrovioaceum* (A)

*Allium dictyoprasum* (B)

*Allium subvineale* (C)

*Allium iranicum* (D)

*Allium affine* (E)

*Allium rotundum* (F)

*Allium leucanthum* (G)

*Allium filidens* (H)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 1081/1 Z*	0,973	0,013	-	-	100,00	1,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A	Acc. 1081/2 Z*	0,675	0,032	-	-	98,84	4,74	-	-	-	-	-	-	1,16	0,27	-	-
A	Acc. 1174 Z2	0,179	0,019	-	-	100,00	10,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A	Acc. 2209 Z1	0,568	0,009	-	-	50,21	0,24	20,29	0,61	1,88	0,06	-	-	-	-	27,63	1,26
B	Acc. 1083/1 Z	0,337	0,008	-	-	100,00	2,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 1159 Z2*	0,712	0,016	3,78	0,15	41,53	0,48	29,97	0,60	18,63	1,09	6,08	0,55	-	-	-	-
B	Acc. 1215 Z1*	0,586	0,021	5,59	0,14	86,88	3,36	6,03	0,50	1,51	0,13	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 1215 Z1*	0,987	0,044	8,41	0,03	86,15	3,91	4,62	0,15	0,83	0,03	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 1215 Z2*	1,042	0,053	6,47	0,53	82,94	5,42	8,95	0,32	1,64	0,20	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 1215 Z2*	0,687	0,042	6,45	0,32	80,34	3,37	6,63	0,34	6,58	0,42	-	-	-	-	-	-
C	Acc. 1087/1 Z	0,386	0,004	-	-	41,13	1,00	45,48	2,13	13,39	1,54	-	-	-	-	-	-
C	Acc. 1087/2 Z	0,142	0,008	-	-	25,12	0,36	33,61	0,58	27,05	1,36	-	-	14,23	0,55	-	-

### 3. Ergebnisse

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
C	Acc. 1191 Z1	0,471	0,026	5,09	0,90	59,82	3,17	24,95	3,13	10,14	0,43	-	-	-	-	-	-
C	Acc. 1191 Z2	0,478	0,008	3,34	0,13	61,39	1,44	25,65	2,30	9,62	1,38	-	-	-	-	-	-
C	Acc. 2205/2 Z	0,190	0,008			14,06	0,60	69,65	3,26	8,93	0,33	-	-	7,36	0,45	-	-
C	Acc. 2205/3 Z	0,273	0,006	10,39	1,64	14,12	0,21	45,14	0,69	30,35	0,75	-	-	-	-	-	-
C	Acc. 2205/2 Br Z	0,202	0,000	-	-	13,17	0,98	58,63	0,58	18,68	0,92	-	-	9,52	1,21	-	-
D	Acc. 1088/1 Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	Acc. 1126/2 Z	0,099	0,007	-	-	-	-	-	-	81,55	5,53	-	-	18,45	1,10	-	-
D	Acc. 1152 Z1	0,017	0,001	-	-	100,00	3,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	Acc. 1176 Z2*	0,047	0,002	-	-	93,94	4,40	-	-	6,06	0,78	-	-	-	-	-	-
D	Acc. 1189 Z2*	0,034	0,001	-	-	47,39	2,52	-	-	52,61	2,45	-	-	-	-	-	-
D	Acc. 1239 Z1*	0,016	0,000	-	-	100,00	2,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	Acc. 1239 Z2*	0,012	0,001	-	-	100,00	6,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	Acc. 1244/2 Z*	0,039	0,001	-	-	63,42	1,68	17,77	1,41	12,17	0,58	-	-	6,65	0,31	-	-
D	Acc. 1252 Z1*	0,072	0,001	46,84	0,96	32,51	1,55	-	-	20,65	1,05	-	-	-	-	-	-
E	Acc. 1243 Z4*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	Acc. 2213/1 Z	0,389	0,002	-	-	83,18	1,21	14,56	0,02	2,26	0,00	-	-	-	-	-	-
F	Acc. 2213/2 Z	0,132	0,011	-	-	11,36	1,12	34,33	3,45	54,31	5,92	-	-	-	-	-	-
G	Acc. 2215/1 Z	0,036	0,007	100,00	17,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H	Acc. 4223/1 Z	1,482	0,016	35,69	0,62	3,33	0,13	60,98	0,71	-	-	-	-	-	-	-	-
H	Acc. 4223/2 Z	2,460	0,016	31,00	0,98	3,97	0,04	63,09	0,28	1,94	0,05	-	-	-	-	-	-

Tab. 3.30: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Allium*

Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben der Sektion *Allium* schwankte sehr stark. Er lag bei Proben, die Sulfoxide enthielten, zwischen  $0,012\% \pm 0,001\%$  (Acc.No. 1239 Z2, *Allium iranicum*) und  $2,46\% \pm 0,02\%$  (Acc.No 4223/2 Z, *Allium filidens*). Methiin war in vielen Proben enthalten. Der relative Anteil in Proben, in denen Methiin nicht 100% relativen Anteil besaß oder nicht enthalten war, lag zwischen  $3,33\% \pm 0,13\%$  (Acc.No 4223/1 Z, *Allium filidens*) und  $98,84\% \pm 4,74\%$  (Acc.No. 1081/2 Z, *Allium atrovioleaceum*).

### 3. Ergebnisse

Über die Sektion betrachtet zeigte sich kein Cysteinsulfoxid als dominierendes Cysteinsulfoxid. In vielen Proben kamen Alliin und Isoalliin zugleich vor und zeigten meistens gleiche Verhältnisse zueinander. In den Proben der Sektion *Allium* kamen das GPC und das Propiin nur vereinzelt vor. In der Acc.No. 2209 Z1 (*Allium atrovioleaceum*) kam neben diesen Cysteinsulfoxiden auch das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid mit einem hohen relativen Anteil von  $27,63\% \pm 1,26\%$  neben Methiin, Alliin und Isoalliin vor. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse dieser Vielzahl an Proben der Sektion *Allium* findet sich in der Diskussion (siehe 4.3.3.1).

#### 3.3.2.3.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Avulsea*

Aus der Sektion *Avulsea* wurden Proben von *Allium rubellum* (A) und *Allium rubellum* s.lat. (B). miteinander verglichen.

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]
A	Acc. 1067/1 Z	0,2260	0,0014	74,76	1,67	25,24	1,37
A	Acc. 1067/2 Z	0,1278	0,0030	87,95	1,53	12,05	0,94
A	Acc. 1069/1 Z	0,0246	0,0043	100,00	17,48	-	-
A	Acc. 1069/2 Z	0,3046	0,0021	100,00	0,69	-	-
B	Acc. 1146 Z1*	0,0827	0,0015	81,40	0,90	18,60	1,37
B	Acc. 1146 Z2*	0,1349	0,0013	83,87	0,68	16,13	0,86

Tab. 3.31: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Avulsea*

Die Gesamtsulfoxidkonzentration schwankte bei den Proben zwischen  $0,025\% \pm 0,004\%$  (Acc.No. 1069/1 Z) und  $0,305\% \pm 0,002\%$  (Acc.No. 1069/2 Z). Das Hauptcysteinsulfoxid war das Methiin. Daneben lag in allen Proben, bis auf Acc.No. 1069/1 Z und /2 Z, auch Isoalliin vor. Dies lag in Proben, in denen es auftrat, in Konzentrationen zwischen  $12,05\% \pm 0,94\%$  und  $25,24\% \pm 1,37\%$  vor.



### 3.3.2.3.3 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Codonoprasum*

Aus der Sektion *Codonoprasum* wurden Proben von folgenden Arten untersucht:

*Allium karsianum* (A)

*Allium rupestre* (B)

*Allium flavum* (C)

*Allium pseudoflavum* (D)

*Allium* sp. Sect. *Codonoprasum* (E)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Pyri-CSO [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]
A	Acc. 2102/2 Z	0,2684	0,0078	100,00	2,92	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 2228 Z1	0,2138	0,0013	100,00	0,60	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 2222 Z2	0,0426	0,0015	87,26	2,81	-	-	12,74	1,40	-	-
C	Acc. 2208/1 Z	1,3721	0,2737	74,35	6,31	25,65	3,54	-	-	-	-
D	Acc. 1196 Z1	0,4182	0,004	92,78	0,84	-	-	-	-	7,22	0,15
D	Acc. 1196 Z2	0,4087	0,002	97,98	0,55	-	-	-	-	2,02	0,18
E	Acc. 1151 Z1*	0,9694	0,005	99,36	2,17	-	-	0,64	0,01	-	-
E	Acc. 1151 Z2*	0,5719	0,037	99,56	6,36	-	-	0,44	0,07	-	-

Tab. 3.32: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Codonoprasum*

Die Proben aus der Sektion *Codonoprasum* unterschieden sich deutlich voneinander. Der Gesamtsulfoxidgehalt lag zwischen  $0,043\% \pm 0,002\%$  (Acc.No. 2222 Z2, *Allium rupestre*) und  $1,37\% \pm 0,27\%$  (Acc.No. 2208/1 Z, *Allium flavum*). In allen Proben war das Hauptcysteinsulfoxid das Methiin. Der Minimalanteil von Methiin an dem Gesamtgehalt von Cysteinsulfoxiden lag bei  $74,35\% \pm 6,31\%$  (Acc.No. 2208/1 Z, *Allium flavum*). Bei den Proben von *Allium karsianum* war das Methiin das einzig nachweisbare Cysteinsulfoxid in den Proben gewesen. In den weiteren Proben lag immer nur ein weiteres Cysteinsulfoxid neben dem Methiin vor. Bei der Probe von *Allium flavum* war dies das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid mit einem relativen Anteil von  $25,65\% \pm 3,54\%$ .

### 3. Ergebnisse

Bei der Probe von *Allium rupestre* war als zweites Cysteinsulfoxid Isoalliin mit  $12,74\% \pm 1,40\%$  relativen Anteil enthalten. Die Proben der Acc.No. 1196, *Allium pseudoflavum* enthielt neben Methiin das Marasmin. Die Acc.No., die taxonomisch der Sektion *Codonoprasum* zugeordnet worden war, enthielt in beiden Proben Isoalliin als weiteres Cysteinsulfoxid neben Methiin.

#### 3.3.2.3.4 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in der Sektion *Mediasia*

Aus der Sektion wurden Proben von einer *Allium*-Art untersucht:

*Allium turkestanicum* (A)

Art	Probe	CSO-Konz. [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]
A	Acc. 4143 Z1	1,1323	-	36,40	-	35,48	-	28,12	-
A	Acc. 4143 Z2	0,6769	0,0078	38,22	0,38	34,58	0,88	27,19	0,60

Tab. 3.33: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Mediasia*

Von der Probe Acc.No. 4143 Z1 konnten nur zwei HPLC-Läufe in die Auswertung einbezogen werden. Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt lag zwischen  $0,677\% \pm 0,008\%$  (Z2), und  $1,13\%$  (Z1).

Das Cysteinsulfoxidprofil zeigte eine gute Übereinstimmung. In beiden Proben waren Methiin, Alliin und Isoalliin enthalten. Diese zeigten einen relativ gleichen Anteil an dem Gesamtsulfoxidgehalt. Das am wenigsten enthaltene Cysteinsulfoxid war das Isoalliin mit einem Anteil von  $27,19\% \pm 0,60$  (Z2) und  $28,12\%$  (Z1).

### 3.3.2.4 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung *Nectaroscordum*

Aus der Untergattung *Nectaroscordum* wurden Proben aus zwei verschiedenen Arten der Sektion *Nectaroscordum* untersucht.

*Allium siculum* (A)

*Allium tripedale* (B)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GHIA [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	DGHIA [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	HIA [%]	SD [%]	B [%]	SD [%]
A	Tax 0093 Z1	1,157	0,005	67,17	2,08	12,07	0,13	-	-	-	-	12,25	0,19	8,51	0,41
A	Tax 0098 Z7	1,632	0,035	61,00	2,47	15,63	0,42	4,64	0,37	-	-	17,56	0,09	1,17	0,01
A	Tax 0098 Z8	1,589	0,024	49,72	0,71	21,75	0,34	2,86	0,09	-	-	22,79	0,43	2,89	0,23
A	Tax 5354 Z2	4,428	0,047	62,25	0,40	16,93	0,35	2,36	0,10	-	-	17,15	0,19	1,31	0,11
B	Acc. 1157 Z1*	0,295	0,002	-	-	49,21	0,70	21,65	0,07	-	-	22,05	0,13	7,09	0,13
B	Acc. 1157 Z2*	0,141	0,001	-	-	52,32	0,45	0,08	0,01	-	-	35,98	1,12	11,63	0,56
B	Acc. 1173 Z1*	0,036	0,003	-	-	100,00	8,75	-	-	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 1173 Z2*	0,506	0,048	-	-	40,10	4,40	37,85	4,02	-	-	17,28	2,09	4,78	0,54
B	Acc. 1186/1 Z	0,201	0,003	-	-	65,35	0,43	-	-	15,31	0,80	14,11	0,49	5,23	0,15
B	Acc. 1186/2 Z	0,710	0,002	-	-	38,17	0,06	50,73	0,17	-	-	7,36	0,20	3,74	0,19
B	Acc. 1186/5 Z	0,245	0,006	-	-	69,61	0,56	-	-	-	-	25,19	1,02	5,20	0,07
B	Acc. 1186/6 Z	0,199	0,169	-	-	70,03	0,35	-	-	-	-	24,85	0,32	5,13	0,02
B	Tax 6082 Z1	1,453	0,012	59,45	0,50	30,32	0,28	3,53	0,32	-	-	5,69	0,10	1,00	0,05
B	Tax 6082 Z2	1,308	0,274	65,16	0,79	27,01	0,98	2,92	0,14	-	-	4,16	0,06	0,75	0,03

Tab. 3.34: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Nectaroscordum*

Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in den Zwiebelproben aus der Untergattung *Nectaroscordum* lag zwischen 0,036%  $\pm$  0,003% (Acc.No. 1173 Z1, *Allium tripedale*) und 4,42%  $\pm$  0,05% (Tax 5354 Z2, *Allium siculum*). In allen Proben war Methiin enthalten. Das Homoisoalliin und das Butiin waren ebenso in allen Proben, bis auf Acc.No. 1173 Z1, enthalten. Von diesen beiden Cysteinsulfoxiden war das Homoisoalliin das dominierende Cysteinsulfoxid.

### 3. Ergebnisse

Die relativen Anteile an dem Gesamtcysteinsulfoxidgehalt lagen für das Homoisoalliin zwischen  $4,16\% \pm 0,06\%$  (Tax 6082 Z2, *Allium tripedale*) und  $35,98\% \pm 1,12\%$  (Acc.No. 1157 Z2, *Allium tripedale*)

Neben dem Methiin zeigte in allen *Allium siculum* und in der Tax 6082 von *Allium tripedale* das  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin einen sehr hohen Anteil, der zwischen  $49,72\% \pm 0,71$  (Tax 0098 Z8, *Allium siculum*) und  $67,17\% \pm 2,08\%$  (Tax 0093 Z1, *Allium siculum*) lag.

#### 3.3.2.5 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung *Reticulobulbosa*

Aus der Untergattung *Reticulobulbosa* wurden Proben aus zwei verschiedenen Sektionen untersucht. Diese waren *Campanulata* und *Scabriscapa*.

##### 3.3.2.5.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion *Campanulata*

In der Sektion *Campanulata* wurden Proben von vier verschiedenen Arten untersucht.

*Allium barszczewskii* (A)

*Allium furkatii*(B)

*Allium jodanthum* (C)

*Allium xiphopetalum* (D)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]
A	Acc. 6222/1 Z	0,1192	0,01284	-	-	100,00	10,8	-	-	-	-	-	-	-	-
A	Acc. 6245/2 Z	1,4727	0,0223	-	-	95,55	1,50	4,45	0,17	-	-	-	-	-	-
A	Acc. 6255/1 Z	0,6510	0,0008	-	-	100,00	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
B	Acc. 4209/1 Z	5,2357	0,0203	-	-	85,57	0,34	-	-	10,77	0,27	3,66	0,41	-	-
B	Acc. 4249 Z1	1,1210	0,0270	-	-	82,55	2,46	15,30	1,01	2,15	0,07	-	-	-	-
C	Acc. 4204/1 Z	0,0419	0,0004	-	-	100,00	0,97	-	-	-	-	-	-	-	-
C	Acc. 4204/2 Z	0,7627	0,0210	-	-	96,81	1,45	-	-	3,19	0,03	-	-	-	-
C	Acc. 4224/2 Z	0,6032	0,0080	-	-	55,53	0,35	36,16	1,08	8,31	0,88	-	-	-	-
C	Acc. 4252 Z1	0,4152	0,0055	4,87	0,13	22,89	0,42	67,07	0,3	2,23	0,34	-	-	2,94	0,14
C	Acc. 6183/1 Z	0,8877	0,0011	-	-	100,00	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3. Ergebnisse

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]
C	Acc. 6183/2 Z	1,2801	0,0406	-	-	98,84	3,11	-	-	-	-	1,16	0,1	-	-
C	Acc. 6234/2 Z*	0,7588	0,0042	-	-	89,75	0,44	8,22	0,29	-	-	2,03	0,22	-	-
D	Acc. 1133/2 Z*	3,4267	0,0140	-	-	98,51	0,40	-	-	1,49	0,02	-	-	-	-

Tab. 3.35: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Campanulata*

Der Gesamtsulfoxidgehalt in den Proben der Sektion *Campanulata* lag zwischen  $0,0419\% \pm 0,0004\%$  (Acc.No. 4204/1 Z, *Allium jodanthum*) und  $5,2357\% \pm 0,0203\%$  (Acc.No. 4209/1 Z, *Allium furkatii*). Methiin war das Hauptcysteinsulfoxid in fast allen Proben. Eine Ausnahme bildete eine Probe von *Allium jodanthum*, in der Alliin das Hauptcysteinsulfoxid mit  $67,07\% \pm 0,30\%$  (Acc.No. 4252 Z1) war. In dieser fand sich auch das GPC. Insgesamt war das Cysteinsulfoxidprofil sehr vielfältig.

#### 3.3.2.5.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion *Scabriscapa*

Aus der Sektion *Scabriscapa* wurden Proben aus zwei Arten untersucht.

*Allium eriocoleum* (A)

*Allium scarbriscapum* (B)

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]	HIA [%]	SD [%]
A	Acc. 4212/2 Z	0,5590	0,0023	10,48	0,38	0,68	0,09	-	-	88,84	0,81	-	-
B	Acc. 1143 Z2	0,7028	0,0028	3,86	0,18	0,08	0,01	1,46	0,13	93,09	0,39	1,51	0,07

Tab. 3.36: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Scabriscapa*

Die beiden Proben zeigten Unterschiede im Cysteinsulfoxidprofil. Das Hauptcysteinsulfoxid war in beiden Proben das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid mit Anteilen von  $88,84\% \pm 0,81\%$  (Acc.No. 4212, *Allium eriocoleum*) und  $93,09\% \pm 0,39\%$  (Acc.No. 1143, *Allium scarbriscapum*). Neben diesem Cysteinsulfoxid zeigten sich noch weitere Cysteinsulfoxide. So zum Beispiel das Homoisoalliin, das vor allem in Proben der Untergattung *Nectaroscordum* gefunden worden war.

### 3.3.2.6 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Untergattung *Polyprason*

Aus der Untergattung *Polyprason* wurden Arten aus zwei verschiedenen Sektionen untersucht.

Dies waren *Falcatifolia* und *Oreiprason*.

#### 3.3.2.6.1 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion *Falcatifolia*

Aus der Sektion *Falcatifolia* wurden Proben von *Allium carolinianum* (A) untersucht.

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	GPC [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	Acc. 6161/1 Z	0,6718	0,0073	1,11	0,22	79,09	1,03	19,80	0,333	-	-	-	-	-	-
A	Acc. 6161/2 Z	1,5768	0,0085	-	-	66,30	1,22	33,70	0,90	-	-	-	-	-	-
A	Acc. 6208/2 Z	4,3673	0,0119	-	-	82,27	0,33	-	-	2,53	0,38	-	-	15,21	0,36
A	Acc. 6223/1 Z	2,2824	0,0408	-	-	65,46	1,00	-	-	-	-	-	-	34,54	0,84
A	Acc. 6223/2 Z	2,8345	0,0575	-	-	69,75	0,48	-	-	-	-	0,78	0,06	29,47	2,66

Tab. 3.37: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Falcatifolia*

Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in den Proben der Sektion *Falcatifolia* lag zwischen 0,6718% ± 0,0073% (Acc.No. 6161/1 Z, *Allium carolinianum*) und 4,3673% ± 0,0119% (Acc.No. 6208/2 Z, *Allium carolinianum*). Methiin hatte in allen Proben zwischen 65,46% ± 1,00% (Acc.No. 6223/1 Z) und 82,27% ± 0,33% (Acc. 6208/2 Z) relativen Anteil am Sulfoxidgehalt. Daneben waren noch GPC, Alliin, Isoalliin, Marasmin, Propiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid in einigen Proben enthalten.

### 3.3.2.6.2 Quantitativer Vergleich der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion *Oreiprason*

Aus der Sektion *Oreiprason* wurden Proben von *Allium globosum* (**A**), *Allium oreotadzhikorum* (**B**), *Allium saxatile* (**C**), *Allium talassicum* (**D**) und *Allium vallivanchense* (**E**) untersucht

Art	Probe	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	P [%]	SD [%]
A	Acc. 2233/2 Z	0,1292	0,0076	34,46	1,33	42,74	1,39	22,80	3,04	-	-	-	-
B	Acc. 6207/2 Z	0,2055	0,0005	95,06	0,36	4,35	0,08	-	-	0,59	0,06	-	-
B	Acc. 6220/1 Z	1,2828	0,0115	24,25	0,98	67,48	0,45	-	-	8,27	1,87	-	-
C	Acc. 2068/1 Z	0,7062	0,0049	71,23	0,47	26,12	0,21	26,54	0,02	-	-	-	-
C	Acc. 2068/2 Z	1,5685	0,0137	81,68	1,13	15,05	0,16	32,68	0,18	-	-	-	-
D	Acc. 4217/2 Z	0,5343	0,0134	86,46	2,42	7,81	0,02	57,32	0,35	-	-	-	-
E	Acc. 6206/1 Z	0,5538	0,1236	36,93	2,01	4,86	0,33	44,30	0,72	0,00	0,00	13,92	0,29
E	Acc. 6206/2 Z	0,8465	0,0128	42,40	0,10	-	-	46,69	1,41	0,00	0,00	10,91	0,09

Tab. 3.38: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Zwiebelproben der Sektion *Oreiprason*

Der Gesamtsulfoxidgehalt der Proben aus der Sektion *Oreiprason* lag zwischen  $0,2055\% \pm 0,0005\%$  (Acc.No. 6207/2 Z, *Allium oreotadzhikorum*) und  $1,5685\% \pm 0,0137\%$  (Acc.No. 2068/2 Z, *Allium saxatile*). In allen Proben lagen Methiin und Alliin vor. Isoalliin war nur in Proben von *Allium globosum*, *Allium saxatile*, *Allium talassicum* und *Allium vallivanchense* zu finden. Nur in den Proben, die der Art *Allium oreotadzhikorum* zugeordnet worden waren, war statt Isoalliin Marasmin in relativen Gehalten zwischen  $0,59\% \pm 0,06\%$  (Acc.No. 6207/2) und  $8,27\% \pm 1,87\%$  (Acc.No. 6220/1 Z) enthalten.

### 3.3.3 Betrachtung der Cysteinsulfoxidgehalte in weiteren Pflanzenteilen

Neben den Zwiebelproben wurden auch andere Pflanzenteile auf ihren Cysteinsulfoxidgehalt untersucht. Weitere Pflanzenteile, die untersucht wurden, waren Blüten, getrocknete Blüten, Stängel, Blätter und ein Rhizom.

#### 3.3.3.1 *Melanocrommyum*

Aus der Untergattung *Melanocrommyum* wurden von folgenden Arten Pflanzenteilproben untersucht.

*Allium derderianum* (A)

*Allium elburzense* (B)

*Allium haemanthoides* (C)

*Allium keusgenii* (D)

*Allium koelzii* (E)

*Allium graveolens* (F)

*Allium zagricum* (G)

*Allium moderense* (I)

Die betrachteten Proben hatten die folgenden Gesamtcysteinsulfoxidanteile und Cysteinsulfoxidzusammensetzungen.

Art	Acc.No.	CSO [%]	SD [%]	M e [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	1207/2 Blü	0,1413	0,0022	79,1	1,1	20,9	0,1	-	-
B	1206/1 Blü	0,1085	0,0009	94,1	0,9	5,9	0,2	-	-
B	1206/1 T	-	-	-	-	-	-	-	-
B	1208/1 Blü	0,0767	0,0025	100,0	3,2	-	-	-	-
B	1208/2 Blü	0,1263	0,0016	100,0	1,3	-	-	-	-
C	1194/1 Blü	0,0406	0,0008	100,0	2,1	-	-	-	-
C	1194/2 Blü	0,0571	0,0064	100,0	11,1	-	-	-	-
C	1194/1 T	0,0707	0,0027	55,9	0,4	44,1	2,8	-	-



### 3. Ergebnisse

Art	Acc.No.	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Ma [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
D	1198/1 T	0,0718	0,0011	100,0	1,5	-	-	-	-
D	1198/2 St	-	-	-	-	-	-	-	-
E	1110/1 Blä	0,1947	0,0053	81,8	1,2	8,5	0,4	9,7	1,3
E	1181/1 T	0,1118	0,0548	82,9	1,1	17,1	0,9	-	-
E	1188/1 Blü	0,0343	0,0006	58,9	0,3	6,6	0,8	34,5	1,5
E	1188/2 Blü	0,0175	0,0003	64,1	0,5	15,6	1,5	20,4	0,7
F	1142/2 Blü	0,0204	0,0007	23,7	1,9	-	-	76,3	0,6
F	1145/1 Blü	0,0087	0,0002	55,1	0,5	-	-	44,9	1,7
G	1187/1 Blü	0,1377	0,0020	56,2	0,3	18,2	1,0	25,6	1,1
G	1187/2 Blü	0,0797	0,0026	71,8	2,2	12,6	0,8	15,6	0,4
H	1148/1 Blü	0,0559	0,0012	100,0	2,1	-	-	-	-

Tab. 3.39: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Pflanzenteilproben der Untergattung *Melanocrommyum*

Die Cysteinsulfoxidkonzentration bezogen auf die Extrakteinwaage in Proben, die Cysteinsulfoxide enthielten, schwankte zwischen 0,0087%  $\pm$  0,0002 (Acc.No. 1145/1 Blü, *Allium graveolens*) und 0,195%  $\pm$  0,005% (Acc.No. 1110/1 Blä, *Allium koelzii*).

Das dominierende Cysteinsulfoxid in den Pflanzenteilproben von der Untergattung *Melanocrommyum* war das Methiin. Nur in der Blütenprobe von *Allium graveolens* (Acc.No. 1142/2 Blü) hatte das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid den höchsten Gehalt mit 76,3%  $\pm$  0,6%. In der Stängelprobe von *Allium keusgenii* (Acc.No. 1198/2 St) war kein Cysteinsulfoxid nachzuweisen.

### 3. Ergebnisse

#### 3.3.3.2 *Allium*

Aus der Untergattung *Allium* wurden folgende Proben untersucht:

*Allium affine* (**A**)

*Allium atrovioaceum* (**B**)

*Allium borszczowii* (**C**)

*Allium dictyoprasum* (**D**)

*Allium stamineum* (**E**)

Proben die der Sektion *Allium* zugerechnet werden (**F**)

<i>Art</i>	<i>Acc.No.</i>	CSO [%]	SD [%]	M e [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]
A	1150/1 St	-	-	-	-	-	-	-	-
B	1144/2 St*	-	-	-	-	-	-	-	-
C	1139/1 Blü	0,099	0,004	62,0	2,1	7,28	0,05	30,7	2,6
D	1070/1 Blä	0,432	0,001	100,0	0,2	-	-	-	-
D	1070/2 Blä	0,398	0,002	100,0	0,5	-	-	-	-
E	1141/1 Blü	0,321	0,011	100,0	3,6	-	-	-	-
F	1127/2 Blä*	0,111	0,001	100,0	0,5	-	-	-	-

Tab. 3.40: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Pflanzenteilproben der Untergattung *Allium*

Auch in den Proben aus der Untergattung *Allium* war das Methiin das dominierende Cysteinsulfoxid. Einzig in der Blütenprobe von *Allium borszczowii* (Acc.No. 1139/1 Blü) waren auch Alliin (7,28% ± 0,05%) und Isoalliin (30,7% ± 2,6%) enthalten. In den beiden Stängelproben waren keine Cysteinsulfoxide nachweisbar.

### 3. Ergebnisse

#### 3.3.3.3 *Nectaroscordum*

Aus der Untergattung *Nectaroscordum* wurde nur eine Probe untersucht. Diese stammte von einer Blätterprobe von *Allium tripedale* (**A**).

Art	Acc.No.	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	HIA [%]	SD [%]	B [%]	SD [%]
<b>A</b>	1173/1 Blä*	0,1037	0,0031	37,11	2,47	56,26	1,75	6,63	1,62

Tab. 3.41: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in einer Blattprobe der Untergattung *Nectaroscordum*

Das Hauptcysteinsulfoxid in der Blattprobe von *Allium tripedale* war das Homoisoalliin mit 56,26% ± 1,75%. Das  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin und das  $\gamma$ -Glutamyl-S-(1-Butenyl)-Cystein waren nicht in der Probe enthalten.

#### 3.3.3.4 *Reticulobulbosa*

Aus der Untergattung *Reticulobulbosa* wurden von folgenden Arten Proben von weiteren Pflanzenteilen untersucht:

*Allium xiphopetalum* (**A**)

*Allium scarbriscapum* (**B**)

Art	Acc.No.	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	A [%]	SD [%]	IA [%]	SD [%]	Pyrro- CSO [%]	SD [%]
<b>A</b>	1205/1 Blü*	0,1063	0,0004	73,41	0,25	23,28	0,14	3,31	0,02	-	-
<b>A</b>	1205/2 Blü*	0,2329	0,0006	93,48	0,30	5,60	0,01	0,92	0,04	-	-
<b>A</b>	1133/2 Blä*	1,9858	0,0023	100,00	0,11	-	-	-	-	-	-
<b>B</b>	1143/1 Rhi	0,3729	-	3,53	0,32	-	-	Spuren	-	96,47	1,75

Tab. 3.42: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Pflanzenteilproben der Untergattung *Reticulobulbosa*

### 3. Ergebnisse

Der Cysteinsulfoxidanteil an der Extrakteinwaage schwankte zwischen  $0,1063\% \pm 0,0004\%$  (Acc.No. 1205/1 Blü, *Allium xiphopetalum*) und  $1,986\% \pm 0,002\%$  (Acc.No. 1133/2 Blä, *Allium xiphopetalum*). In den Blüten- und Blätterproben dominierte das Methiin. In der Rhizomprobe Acc.No. 1143/1 Rhi war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid das am häufigsten vorkommende Cysteinsulfoxid mit  $96,47\% \pm 1,75\%$  am Gesamtcysteinsulfoxidanteil.

#### 3.3.3.5 Polyprason

Aus der Untergattung *Polyprason* wurde nur eine Probe untersucht. Diese stammte von einer Blätterprobe von *Allium carolinianum* (A).

Art	Acc.No.	CSO [%]	SD [%]	Me [%]	SD [%]	Pyrro-CSO [%]	SD [%]
A	6223/2 Blä	0,2711	0,0119	54,80	6,09	45,20	4,47

Tab. 3.43: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in einer Blattprobe aus der Untergattung *Polyprason*

Die beiden Cysteinsulfoxide Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid waren in etwa gleichen Teilen in der Blattprobe von *Allium carolinianum* vertreten.

### 3.3.4 Betrachtung der relativen Aminosäuregehalte aus den drei Untergattungen *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*

Von den drei Untergattungen *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium* waren eine Vielzahl von Probedaten vorhanden. Neben den Cysteinsulfoxiden wurden auch die auswertbaren Aminosäuren quantifiziert. Die Gesamtmenge an quantifizierbaren Aminosäuren (GQA) wurde auf 100% gesetzt und dann die relativen Anteile der Aminosäuren betrachtet. Diese zeigten innerhalb Proben derselben Art und/oder Acc.No. teilweise recht starke Schwankungen. Um zu untersuchen, ob es intersubgenerale Übereinstimmungen oder Unterschiede in dem Vorkommen der Aminosäuren gab, wurden alle Zwiebelproben der einzelnen Untergattungen gemittelt (n = Anzahl der Proben). Proben, bei denen die jeweilige Aminosäure nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar war, wurden nicht in die Betrachtung mit einbezogen. Bei den meisten Aminosäuren gab es keine großen Unterschiede.

AS	rel. Gehalt Mela [%]	SD [%]	n	rel. Gehalt Cepa [%]	SD [%]	n	rel. Gehalt Allium [%]	SD [%]	n
Asp	7,75	4,69	80	3,54	2,59	42	3,33	1,78	57
Glu	14,29	7,79	82	13,30	9,98	46	7,46	4,34	58
Asn	16,22	11,74	80	7,22	6,71	45	13,14	8,15	58
His	3,52	1,87	79	2,78	2,02	44	5,18	3,55	56
Gln	26,27	12,86	83	22,27	11,18	46	17,71	10,38	58
Ser	8,23	3,89	78	4,62	3,07	44	6,30	5,54	45
Arg	5,32	4,73	76	35,14	16,96	46	37,44	18,46	58
Thr	3,37	2,04	74	1,61	1,10	40	3,22	3,04	41
Tyr	6,77	6,25	79	3,24	2,26	40	2,43	2,58	47
Ala	3,65	2,80	77	5,22	3,61	46	3,53	4,11	51
Val	5,83	2,41	82	2,59	1,85	44	3,74	3,09	58

Tab. 3.44: relative Anteile der identifizierten Aminosäuren in *Melanocrommyum*-, *Cepa*- und *Allium*-Proben

### 3. Ergebnisse

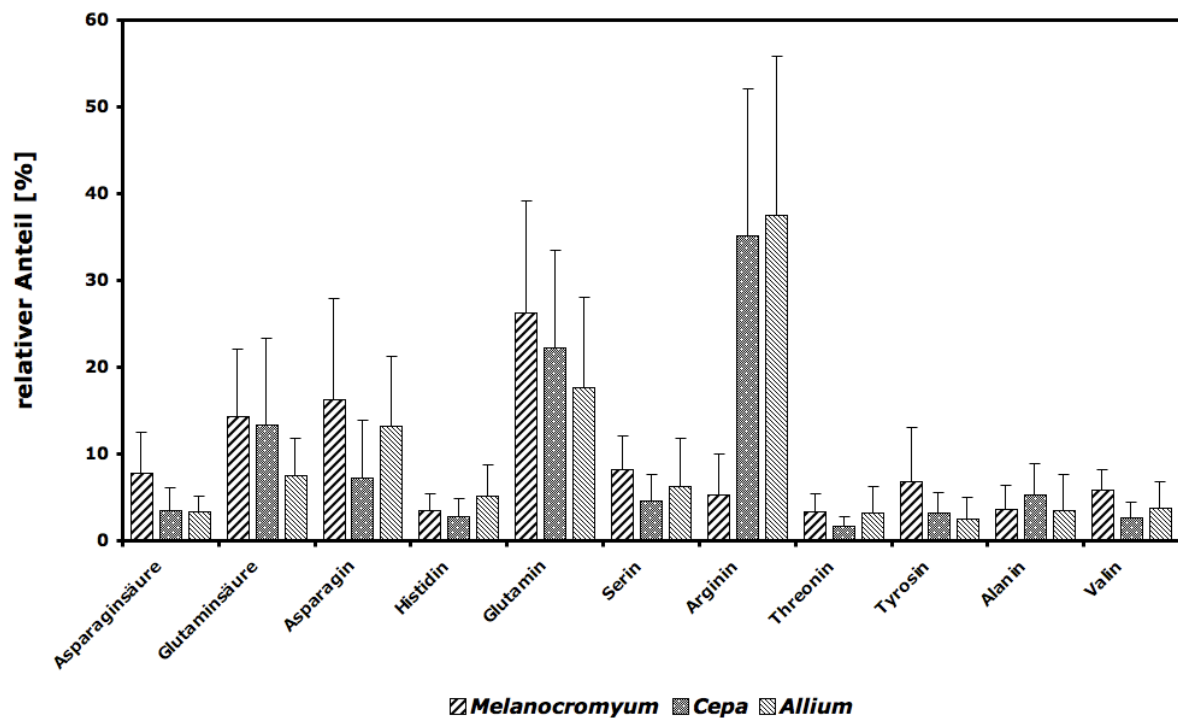


Abb. 3.27: relative Anteile der quantifizierbaren Aminosäuren in Proben der Untergattungen *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*

Die Aminosäuren Valin, Alanin, Tyrosin, Threonin, Serin, Histidin und Asparaginsäure zeigten in allen drei Untergattungen relative Anteile unter 10%. Während bei *Melanocrommyum*- und *Allium*-Proben das Asparagin einen durchschnittlichen Anteil über 10% besaß (*Melanocrommyum*:  $14,29\% \pm 7,79\%$ ; *Allium*:  $13,14\% \pm 8,15\%$ ), lag der relative Anteil bei Proben der Untergattung *Cepa* bei  $7,22\% \pm 6,71\%$ . Das Glutamin war die Aminosäure mit dem höchsten relativen Anteil bei *Melanocrommyum*-Proben ( $26,27\% \pm 12,86\%$ ). Der Anteil in den anderen beiden Untergattungen betrug  $22,27\% \pm 11,18\%$  (*Cepa*) und  $17,71\% \pm 10,38\%$  (*Allium*). Die größte Differenz sah man bei dem relativen Anteil von Arginin (siehe 3.3.4.1).

### 3.3.4.1 Betrachtung des relativen Anteils des L-Arginins an der Gesamtmasse der identifizierbaren Aminosäuren.

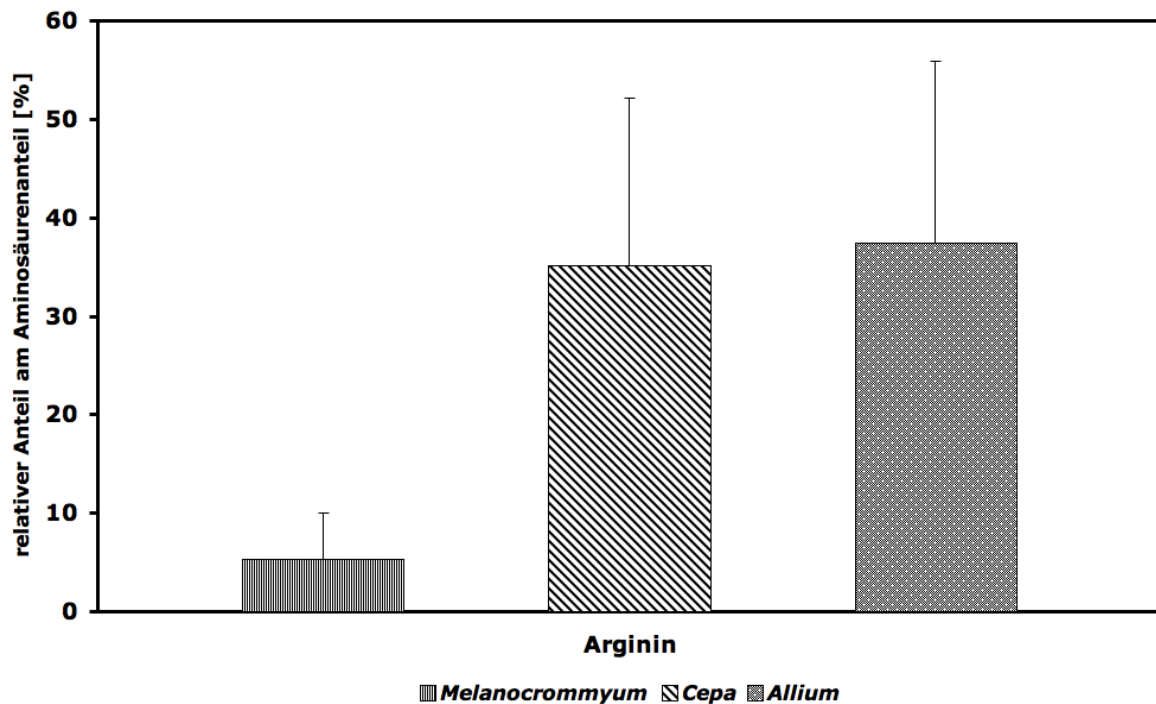


Abb. 3.28: relative Anteile von Arginin in Proben der *Allium*-Untergattungen *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*

Für die vergleichende Betrachtung wurden für die Untergattung *Melanocrommyum* 76 verschiedene Extrakte herangezogen. Von der Untergattung *Cepa* flossen insgesamt 46 Extrakte und von der Untergattung *Allium* 58 verschiedene Extrakte in die Untersuchung ein. In dieser Gegenüberstellung wurden nur Extrakte aus Zwiebeln miteinander verglichen. Nur Extrakte von Proben, die den einzelnen Untergattungen bereits durch morphologisch-taxonomische Untersuchungen zugeordnet worden waren, wurden hier zueinander korreliert. Man erkennt eine deutliche Abweichung zwischen der Untergattung *Melanocrommyum* auf der einen und die Untergattungen *Cepa* und *Allium* auf der anderen Seite. Die Extrakte aus den *Melanocrommyum*-Arten hatten einen relativen Anteil von  $5,3\% \pm 4,7\%$  Arginin bezogen auf die GQA. Die *Cepa*-Arten hatten einen relativen Anteil von  $35,1\% \pm 17,0\%$  Arginin bezogen auf die GQA. Proben aus *Allium*-Arten enthielten Arginin in einem relativen Anteil von  $37,4\% \pm 18,5\%$ . Zur Klärung der Signifikanz dieser Differenz in den Gehalten wurde ein t-Test für zwei unabhängige Stichproben durchgeführt und jeweils zwei der Arginingehalte verglichen.

### 3. Ergebnisse

Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von  $p < 0,05$  kommt man zu folgenden Ergebnissen:

Vergleich	Freiheitsgrade	Tab-t für $p < 0,05$	berechneter t-Wert	Signifikanz
<i>Melanocrommyum</i> / <i>Cepa</i>	120	1,980	14,461	+
<i>Melanocrommyum</i> / <i>Allium</i>	132	1,979	14,570	+
<i>Cepa</i> / <i>Allium</i>	102	1,984	0,654	-

Tab. 3.45: Test auf signifikanten Unterschied in den Arginingehalten der verschiedenen Untergattungen

Der Unterschied in den Arginingehalten der *Melanocrommyum*-Proben in Vergleich zu den Proben aus den beiden anderen Untergattungen ist signifikant.

#### 3.3.5 Sulfoxidgehalte in Proben von *Marasmius alliaceus*

Es wurden, im Exsikkator getrocknete, Pilze vollständig zerkleinert und mit der bekannten Extraktions-Methode (siehe 2.1.1) extrahiert. Als einziges Cysteinsulfoxid konnte das  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin (GM) in HPLC und HPLC-MS Messungen identifiziert werden. Es zeigte eine vergleichbare Retentionszeit von 8 min zu den gefundenen  $\gamma$ -Glutamyl-Cysteinsulfoxiden in *Allium*-Proben. Das korrespondierende Isomer des in *Allium*-Arten gefundenen (+)-Marasmins konnte in HPLC-MS Messungen nicht gefunden werden.

Art	No.	CSO [%]	SD [%]	GM [%]	SD [%]
A	Pilz 24.10 /1	2,986	0,012	100,0	0,012
A	Pilz 24.10 /2	2,451	0,010	100,0	0,010

Tab. 3.46: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und relative Anteile der Cysteinsulfoxide in *Marasmius alliaceus*-Proben



## **4. Diskussion**

### **4.1 Methodik**

#### **4.1.1. HPLC-Methode**

In die Modifizierung von HPLC-Methoden zur Detektion und quantitativen Analyse wurden in der Arbeitsgruppe Keusgen in den letzten Jahren große Anstrengungen investiert. Durch den Wechsel auf neue HPLC-Anlagen der Firma Merck und den Wechsel auf Macherey & Nagel Säulen musste das Detektionslimit erneut ermittelt werden. Es zeigte sich ein deutlich niedrigeres Detektionslimit als mit der bisher verwendeten Kombination aus einer Shimadzu LC- 4A HPLC-Anlage und Spherimage 80 ODS2 RP Säulen.

Ein OPA-derivatisierter (+)-Alliinstandard der Konzentration 0,001066 mg/mL zeigte ein Signal/Rauschverhältnis von 0,695 AU/ $\mu$ V zu 0,045 AU/ $\mu$ V. Dies entspricht einem Verhältnis von 15,44:1. Bei einem eingespritzten Volumen von 20  $\mu$ L entspricht dies einer Menge von 0,02132  $\mu$ g. Bezieht man diese Menge auf die durchschnittliche Einwaage eines Extraktes von 500 mg/5mL Lösung und 20  $\mu$ L Injektionsvolumen entspricht dies einem prozentualen Anteil von 0,00002132 %. Das Limit für die Quantifizierung liegt selbstverständlich (S:R 10:1) tiefer. Ein niedrigerer prozentualer Anteil als 0,000089 % wurde während der quantitativen Analyse nicht gefunden. Somit konnte die Methodik verwendet werden. Durch die Anwendung der neuen HPLC-Anlagen konnte das Detektionslimit stark herabgesetzt werden und wurde damit erheblich verbessert.

#### **4.1.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate**

Die Methode wurde über die Dauer der Arbeit modifiziert (Auffüllen der Verdünnungen mit Wasser, IAA-Zugabe). Um die Ergebnisse zu verifizieren wurde die Wiederfindungsrate ermittelt. In vorigen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe zeigten sich Wiederfindungsraten zwischen 92,2% ( $\pm$  27,1%) [Schmitt 2004] und 102,7% [Jedelská 2008].

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate wurde eine HPLC-Säule mit einem (+)-Alliinstandard kalibriert und anschließend vier (+)-Alliin-Proben unterschiedlicher bekannter Konzentration vermessen.

Konzentration [mg/ml]	Wiederfindungsrate [%]
0,0177	91,93
0,0071	91,57
0,00178	92,50
0,00066	85,25

Tab. 4.1: HPLC-Wiederfindungsraten von einem (+)-Alliinstandard

Die Wiederfindungsrate lag bei  $90,31\% \pm 3,40\%$ . Sogar im relativ niedrigen Konzentrationsbereich von 0,00066% lag die Wiederfindungsrate noch immer bei 85,25%. Diese Wiederfindungsraten reichen aus um eine vergleichende quantifizierende Betrachtung der Proben durchzuführen.

#### 4.1.3 Ausreichende Trennung der zu untersuchenden Substanzen in der HPLC und der HPLC-MS

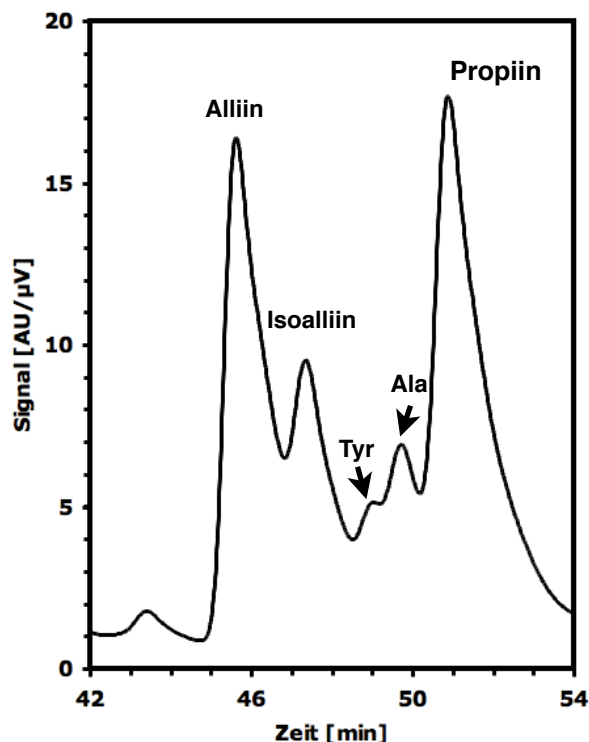


Abb. 4.1: ausreichende Trennung von Alliin, Isoalliin, Tyrosin, Alanin und Propiin in HPLC/MS-Messungen, UV-Detektor: 334 nm

Zum Beginn des Transfers der HPLC-Methodik auf die neuen Säulen, HPLC- und HPLC-MS Anlagen musste eine ausreichende Trennung der Substanzen gewährleistet sein. Die Güte der Trennung wurde durch die ausreichende Auflösung von Alliin, Isoalliin, Tyrosin, Alanin und Propiin in HPLC/MS-Messungen erreicht. Ausreichend meint, dass mit computergestützten Integrationsmethoden zwischen Alliin und Isoalliin unterschieden werden kann, wobei ein relativer Fehler von 10% angenommen werden kann. Fernerhin ist zu beachten, dass die Genauigkeit der Bestimmung vom relativen Verhältnis Alliin zu Isoalliin abhängt. Größerer Fehler Alliin >> Isoalliin; kleinerer Fehler Isoalliin >> Alliin.

#### 4. Diskussion

Mit dem neuen Gradienten war es möglich, diese Stoffe in einem ausreichenden Maße zu trennen. Bei sehr hohen Konzentrationen eines oder mehrerer Stoffe konnte es zu einer Schulterausbildung oder Ineinanderlaufen der Substanzen kommen. Durch Einspritzung von verdünnten Proben konnte dies verhindert werden.

Für die Testzwecke wurden mit OPA derivatisierte Alliin- und Propiinstandards einem derivatisierten *Allium cepa*-Extrakt hinzugefügt, der bereits Isoalliin, Tyrosin und Alanin enthielt.

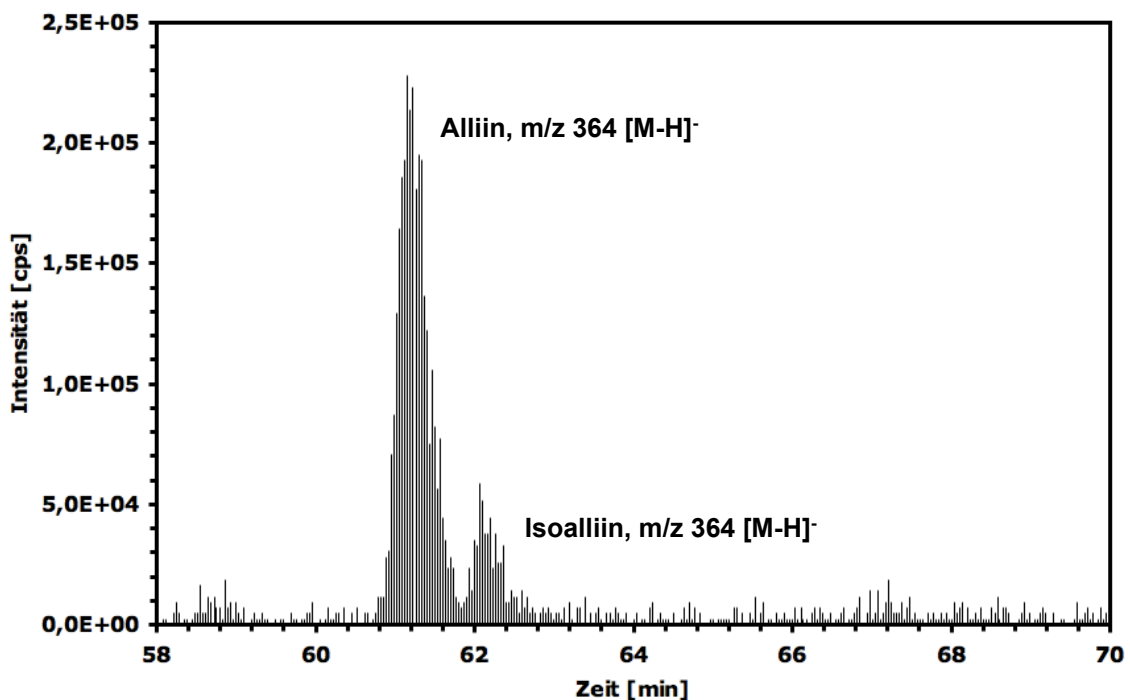


Abb. 4.2: XIC von 364 amu

Daneben wurde die Trennung von Alliin und Isoalliin auch bei der HPLC-MS überprüft.

Man erreichte bereits sehr früh in der Methodenentwicklung eine Trennung von Alliin und Isoalliin in der HPLC-MS (siehe **Abb. 4.2**); mit mehr als einer Minute Retentionszeitunterschied. Diese gute Auftrennung konnte beibehalten werden.

### ***4.2 Beurteilung der Auswaage von Extrakten in Bezug auf die Einwaage des Probenmaterials***

Extrakte zeigten unterschiedliche relative Extraktausbeuten in Bezug auf die Einwaage des Probenmaterials. Die Extraktausbeuten schwankten zwischen 11% und 85%, bezogen auf die Einwaage. Dies zeigt, dass die Proben einen unterschiedlichen Wassergehalt und Anteil an extrahierbaren Substanzen besitzen. Dies hat vielfältige Gründe. Je nachdem, wann z.B. eine Zwiebel gesammelt wurde, enthält sie mehr oder weniger Speicherstoffe und auch Wasser. Der Wassergehalt schwankt zum einem bereits in den unterschiedlichen Pflanzenteilen, die gesammelt worden sind. Blätter verlieren aufgrund ihrer Spaltöffnungen viel schneller Wasser vor allem während des Transportes aber auch der Lagerung. Ebenso besitzen die vielgliedrigen Blütenstände eine hohe Oberfläche, um schnell Feuchtigkeit zu verlieren. Rhizome zeigen auch die Tendenz sehr rasch auszutrocknen. Intakte Zwiebeln besitzen in diesem Fall den besten Schutz vor Austrocknung. Sollten Zwiebeln und ihre Häute durch Beschädigungen oder Quetschungen während des Sammelns und des Transportes beschädigt worden sein, kann dies natürlich auch variieren. Jede mechanische Belastung äußert sich natürlich auch in einer Beschädigung von Zellwänden, die neben natürlichen Zelldegenerationsprozessen natürlich auch die Alliinase-Reaktion initiiert. Daneben muss natürlich auch betrachtet werden, wann und wo die Zwiebel, das Blatt oder die Blüte gesammelt worden sind. War die Pflanze bereits wieder in der Ruhephase oder bereitete sich die Zwiebel gerade auf das Austreiben vor bzw. stand die Pflanze im Moment der Sammlung in voller Blüte. Stand die Pflanze auf einem trocknen Boden, neben einem Flussbett, südexponiert ohne Schutz oder nordexponiert unter einem Steinvorsprung. Dies sind Faktoren, die den Wassergehalt und auch den Sulfoxid- und Aminosäuregehalt in den Pflanzenproben beeinflussen, bevor mit der eigentlichen Extraktion begonnen wird. Hierdurch sind die unterschiedlichen Auswaagen der Proben teilweise zu erklären. Durch diese starken Schwankungen ist es sinnvoll neben dem Gesamtcysteinsulfoxidgehalt, bzw. Gesamtaminosäuregehalt, die durch unterschiedliche Auswaagen Schwankungen unterworfen sind, auch die relativen Anteile der Cysteinsulfoxide, bzw. der Aminosäuren zueinander zu betrachten. Ein Vergleich der einzelnen absoluten Gehalte kann zu keinen sinnvollen vergleichenden Aussagen führen.

### 4.3 Diskussion der intrasubgenerischen Cysteinsulfoxidgehalte in den Zwiebelproben

Im Anschluss werden die Gesamtcysteinsulfoxidgehalte und die verschiedenen relativen Anteile der einzelnen Cysteinsulfoxide diskutiert. Da die Glutamyl-Cysteinformen als Vorstufen bzw. Speicherformen der Cysteinsulfoxide diskutiert werden, wurden sie in die vergleichende Betrachtung miteinbezogen.

#### 4.3.1 Untergattung *Melanocrommyum*

##### 4.3.1.1 Sektion *Acanthoprason*

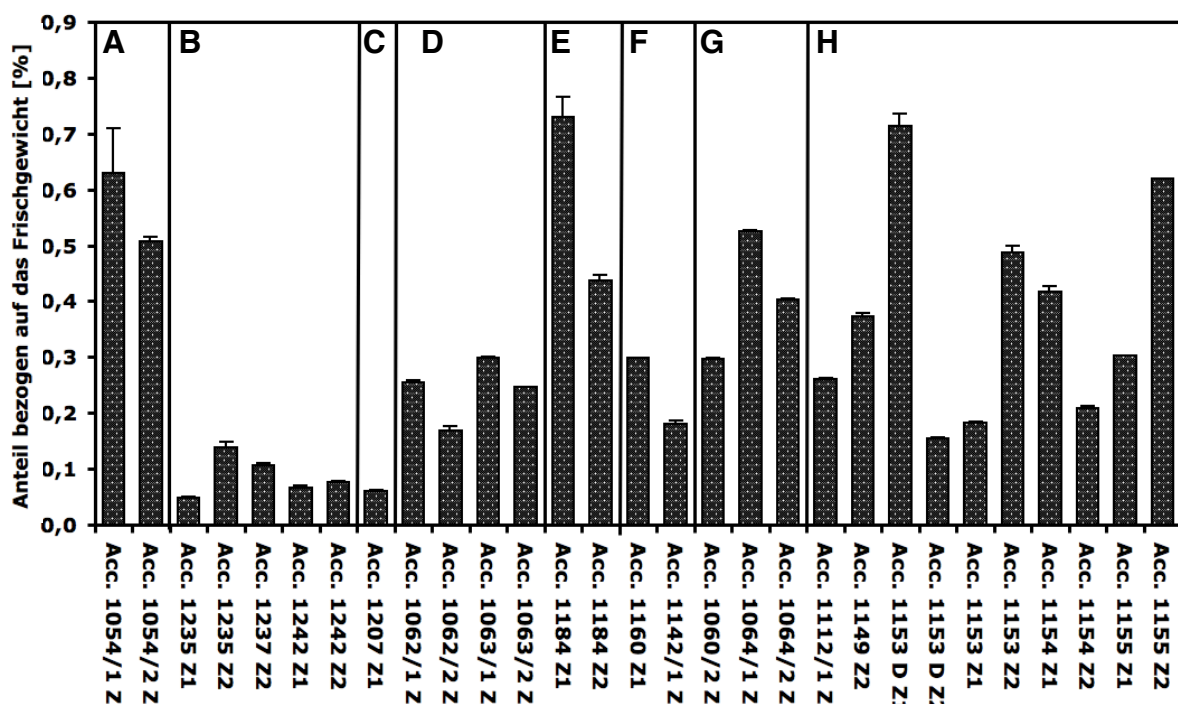


Abb. 4.3: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Acanthoprason* : *Allium akaka* (A), *Allium austroiranicum* (B), *Allium derderianum* (C), *Allium shelkovnikovii* (D), *Allium zagricum* (E), *Allium graveolens* (F), *Allium materculae* (G), *Allium ubipetrense* (H)

Die Proben aus der Sektion *Acanthoprason* wurden im Iran gesammelt. Diese Proben wurden in Höhen von 1850 m (Acc.No. 1054) bis über 2750 m ü. NN (Acc.No. 1207) gesammelt. Die Proben wurden alle während der Blütezeit (Anfangsstadien bis Endstadium) gesammelt.

Dies kann eine Erklärung für die relativ gleichmäßigen Cysteinsulfoxidverhältnisse in den Proben sein. Bis auf Acc.No. 1142/1 Z der Art *Allium graveolens* ist in allen Proben das Methiin das vorherrschende Cysteinsulfoxid zwischen 40,54% (Acc.No. 1160 Z1, *Allium graveolens*) und 93,53% (Acc.No. 1054/2 Z, *Allium akaka*). In der Probe 1060/2 Z von *Allium materculae* war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid das dominierende Cysteinsulfoxid mit einem relativen Anteil von 58,71%. Das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid ist in den meisten der anderen Proben das zweithäufigste Cysteinsulfoxid. Um weitere Aussagen in Bezug auf *Allium materculae* zu treffen, müssten weitere *Allium materculae* Proben auf die relativen Cysteinsulfoxidanteile hin untersucht werden. Interessant ist, dass zwei von drei Proben, die einen relativen Marasmin-Anteil von über 20 % besitzen (Acc.No. 1160, Acc.No. 1142) von den Expeditionsteilnehmern als besonders stark riechend eingestuft wurden. Diese beiden Proben waren die beiden Proben von *Allium graveolens*. Die Proben von *Allium graveolens* (Acc.No. 1142/1 Z1160) und eine Probe von *Allium materculae* zeigen ein deutlich anderes Cysteinsulfoxidverhältnis als die anderen Proben. Die Acc.No. 1060 und 1064 von *Allium materculae* unterschieden sich in der Höhe in der sie gesammelt worden waren (Acc.No. 1060: 1940 m ü. NN; 1064: 2600 m. ü. NN), und sie befanden sich auch in einem anderen Vegetationsstadium. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die unterschiedliche Höhe zurückzuführen. Während Acc.No. 1060 bereits am Ende der Blütezeit war, befand sich Acc.No. 1064 erst am Anfangsstadium der Blüte. Die Probe von *Allium graveolens* (Acc.No. 1160/2 Z) enthielt außerdem geringe Spuren von Isoalliin, die aber nicht quantifiziert werden konnten. Stellt man diese Ergebnisse in Bezug zu der neuen Einordnung von Fritsch et al [2010], zeigen sich Übereinstimmungen und Unterschiede. *Allium graveolens* und *Allium materculae* gehören beide zu der *Allium materculae*-Allianz. Dies kann ein Grund für das differente Cysteinsulfoxidprofil in den Proben dieser beiden Arten im Vergleich zu den anderen Arten sein. Die anderen untersuchten Proben gehören zu 6 weiteren Arten aus 5 anderen Allianzen der Sektion *Acanthoprason*. Es könnte eine größere Differenzierung der *Allium materculae*-Allianz im Vergleich zu den anderen Allianzen vorliegen.

Die Proben von *Allium ubipetrense* zeigen auch Unterschiede. Von der Acc.No. 1153 wurden 4 verschiedene Extrakte hergestellt. Die Proben 1153 D Z1 und 1153 D Z2 wurden aus der selben Zwiebel hergestellt. Trotzdem unterscheiden sie sich deutlich im Sulfoxidgehalt (D Z1: 0,71%; D Z2: 0,16%). Des Weiteren unterscheiden sie sich in den relativen Anteilen der Cysteinsulfoxide. In der Probe 1153 D Z1 liegt Methiin mit 88,4% relativen Anteil vor, daneben Marasmin (6,6%) und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid (5,4%). In Probe 1153 D Z2 hat Methiin einen relativen Anteil von 62,9%. Marasmin hat einen vergleichbaren Anteil von 4,5%, während das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid deutlich stärker konzentriert ist (32,6%).

#### 4. Diskussion

Diese starke Schwankung kann mehrere Gründe haben. Entweder gab es bei der Herstellung der Extrakte unterschiedlich lange Extraktionszeiten, so dass z.B. D Z2 länger erhitzt wurde. Oder aber, dass in der Zwiebel die Konzentrationen von Cysteinsulfoxiden an unterschiedlichen Stellen variiert. In der Arbeit von Gabriela Mielke, Arbeitskreis Keusgen (unveröffentlichte Ergebnisse) zeigen sich deutlich Unterschiede in der Konzentration des S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid in den äußeren und inneren Schalen. Zwei weitere Zwiebeln von Acc.No. 1153 wurden extrahiert. In diesen beiden Proben fand sich neben Methiin, Marasmin und dem S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid auch Propiin. Diese beiden Proben waren die einzigen Proben der Untergattung *Melanocrommyum* in denen Propiin identifiziert werden konnte.

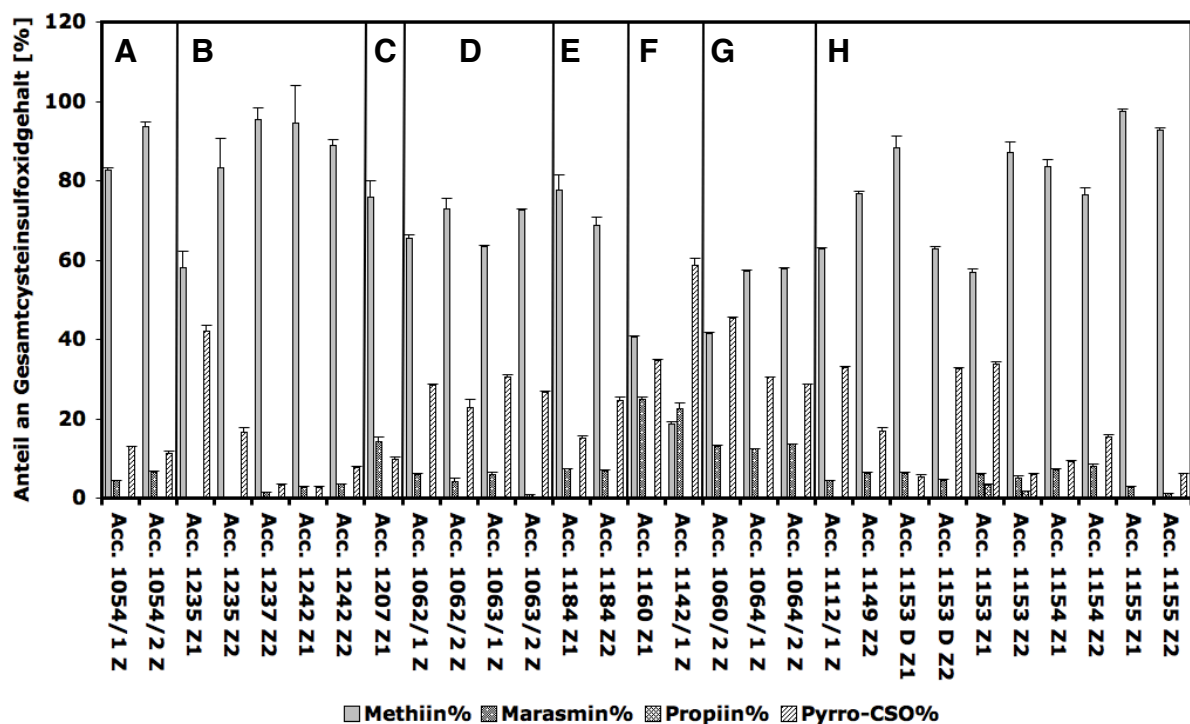


Abb. 4.4: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Acanthoprasum*: *Allium akaka* (A), *Allium austroiranicum* (B), *Allium derderianum* (C), *Allium shelkovnikovii* (D), *Allium zagricum* (E), *Allium graveolens* (F), *Allium matriculae* (G), *Allium ubipetrense* (H)

#### 4.3.1.2 Sektion *Acmopetala*

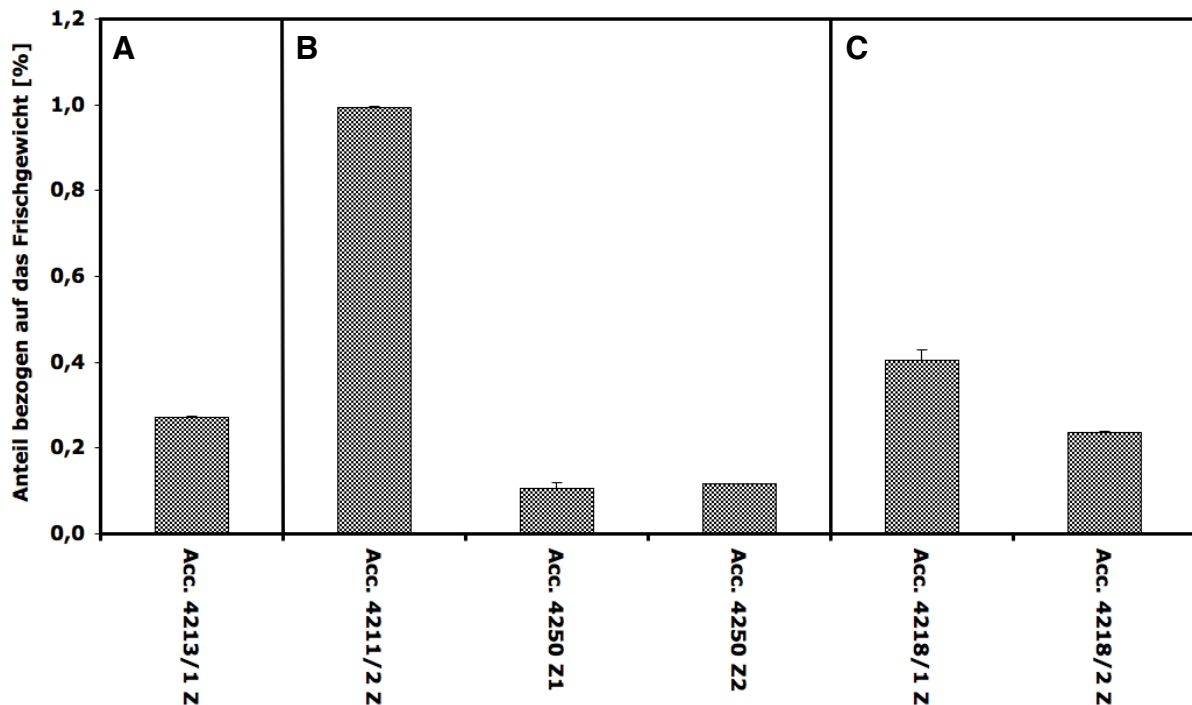


Abb. 4.5: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Acmopetala*: *Allium costatovaginatatum* (A), *Allium tashkenticum* (B), *Allium tschimganicum* (C)

Die Proben der Sektion *Acmopetala* wurden in Uzbekistan im Mai 2005 ( < Acc.No.4230) und Juni 2006 ( < Acc.No. 4253) gesammelt. In diesen Zeiträumen waren die Pflanzen kurz vor der Blüte, in der Blütephase oder zeigten bereits die grünen Früchte (Acc.No. 4250, *Allium tashkenticum*). Die Pflanzen wuchsen auf einer Höhe zwischen 1080 m ü. N.N. (Acc. 4250, *Allium tashkenticum*) und 1510 m ü. N.N. (Acc.No. 4218, *Allium tschimganicum*). Die zwei Proben von *Allium tashkenticum* (Acc.No. 4211 und Acc.No. 4250) unterscheiden sich voneinander. Der Gehalt an Cysteinsulfoxiden ist bei der Acc.No. 4211/1 um das 10fache höher als bei den beiden Proben von Acc.No. 4250. Es unterscheiden sich außerdem die relativen Anteile der enthaltenen Cysteinsulfoxide Methiin, Marasmin und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Methiin dominiert mit einem Anteil von 80,9% in der Probe von Acc.No. 4211, während in den anderen beiden Proben die drei Cysteinsulfoxide ungefähr zu gleichen Anteilen vertreten sind. Grund hierfür können drei Faktoren sein. Zum einen die unterschiedliche Höhe, in denen beide Proben wuchsen (Acc.No. 4211: 1400 m N.N.; Acc.No. 4250: 1080 m ü. N.N.).



#### 4. Diskussion

Dann die unterschiedlichen Böden auf denen beide Proben wuchsen ( Acc.No. 4211: eine Steppenweide; Acc.No. 4250: ein Lehmhang auf dem mehrjährige Pflanzen wuchsen). Der Hauptgrund dürfte im unterschiedlichen Entwicklungsstatus der Pflanzen zu suchen sein. Während Acc.No. 4211 gerade erst den Blütenschaft gebildet hatte, war Acc.No. 4250 bereits fast gänzlich verblüht und hatte schon grüne Früchte gebildet. Die Proben von *Allium tschimganicum* (Acc. No 4218) waren die einzigen Proben, in denen das Marasmin komplett fehlte. Diese drei Arten der Sektion *Acmopetala* stammen aus drei verschiedenen Subsektionen dieser Sektion. Ob das Fehlen von Marasmin in den Proben von *Allium tschimganicum* zufällig bedingt ist oder ein Charakteristikum für *Allium tschimganicum* aus der Subsektion *Pharmakoprason* ist, müssten weitere Proben von *Allium tschimganicum* untersucht werden.

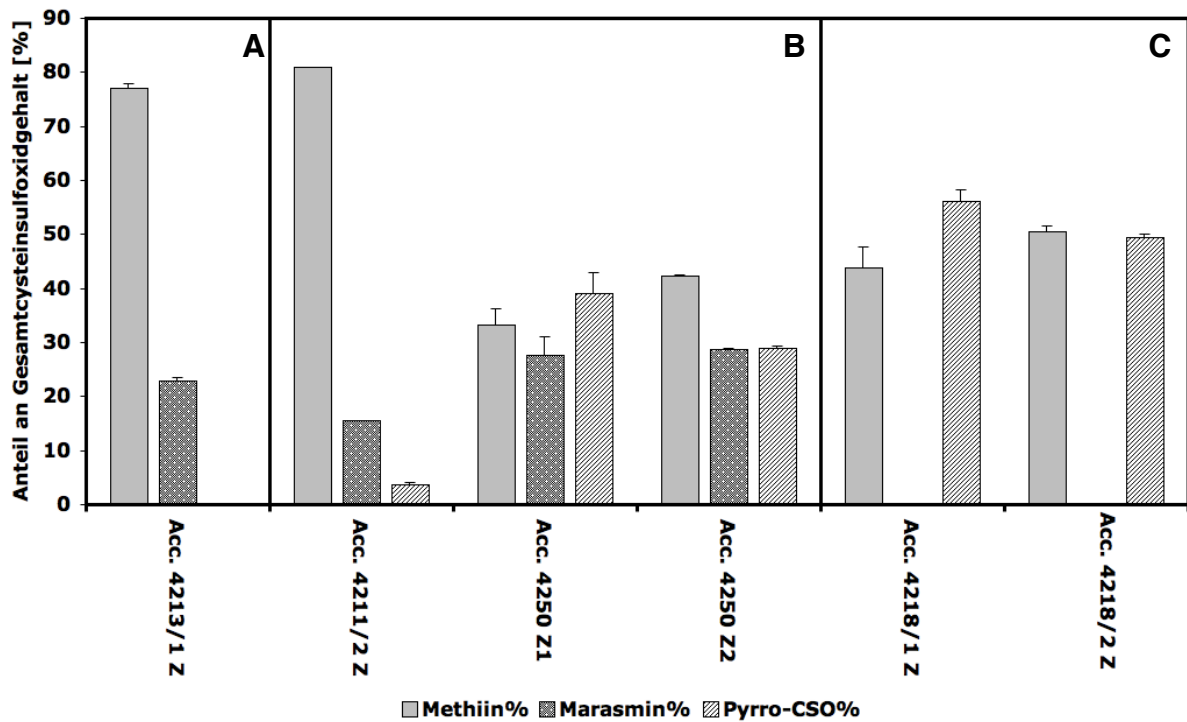


Abb. 4.6: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Acmopetala*: *Allium costatovaginatum* (A), *Allium tashkenticum* (B), *Allium tschimganicum* (C)

#### 4.3.1.3 Sektion *Compactoprason*

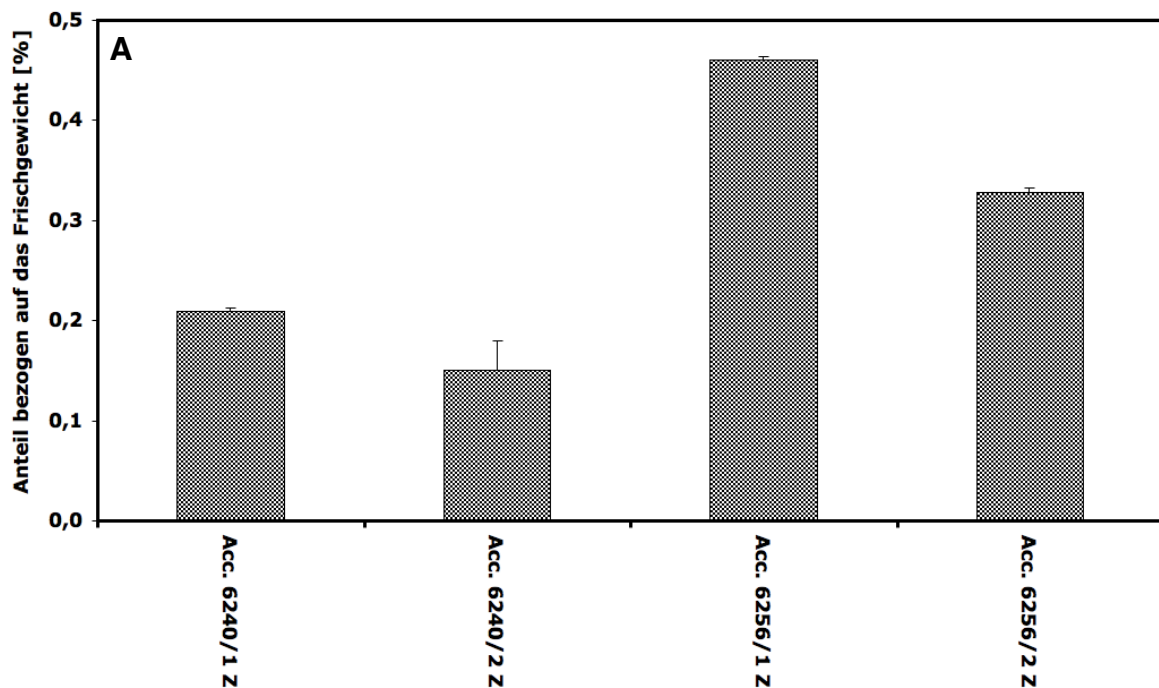


Abb. 4.7: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben von *Allium macleanii* (A); Sektion *Compactoprason*

Die Proben von *Allium macleanii* wurden in Tadschikistan gesammelt. Acc.No. 6240 war am Ende der Blüte und hatte schon grüne Früchte gebildet, während Acc.No. 6256 noch in voller Blüte stand. Die relativen Anteile der enthaltenen Cysteinsulfoxide Methiin (ca. 20%) und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid (ca. 80%) waren in allen Proben beinahe gleich. Die Extrakte der beiden Pflanzen unterschieden sich nur im Gesamtgehalt der Cysteinsulfoxide. Dieser war mit 0,46 bzw. 0,32% bei Acc.No. 6256 in etwa doppelt so groß wie bei Acc.No. 6240. Da die relativen Anteile keinen Unterschied zeigen, ist zu vermuten, dass dieser Unterschied für einen unterschiedlich hohen Wassergehalt in den untersuchten Zwiebeln spricht. Interessant ist, dass in den Proben von *Allium macleanii* das Marasmin nicht gefunden wurde. Ob dies sektionstypisch ist, könnte durch die Untersuchung von weiteren *Compactoprason* Arten, wie z.B. *Allium giganteum* oder *Allium komarowii*, überprüft werden. In der Arbeit von Jedelská [2007] gibt es Hinweise auf das Vorhandensein von Marasmin in diesen Arten. Dies müsste allerdings mittels HPLC-MS-Experimenten verifiziert werden.

#### 4. Diskussion

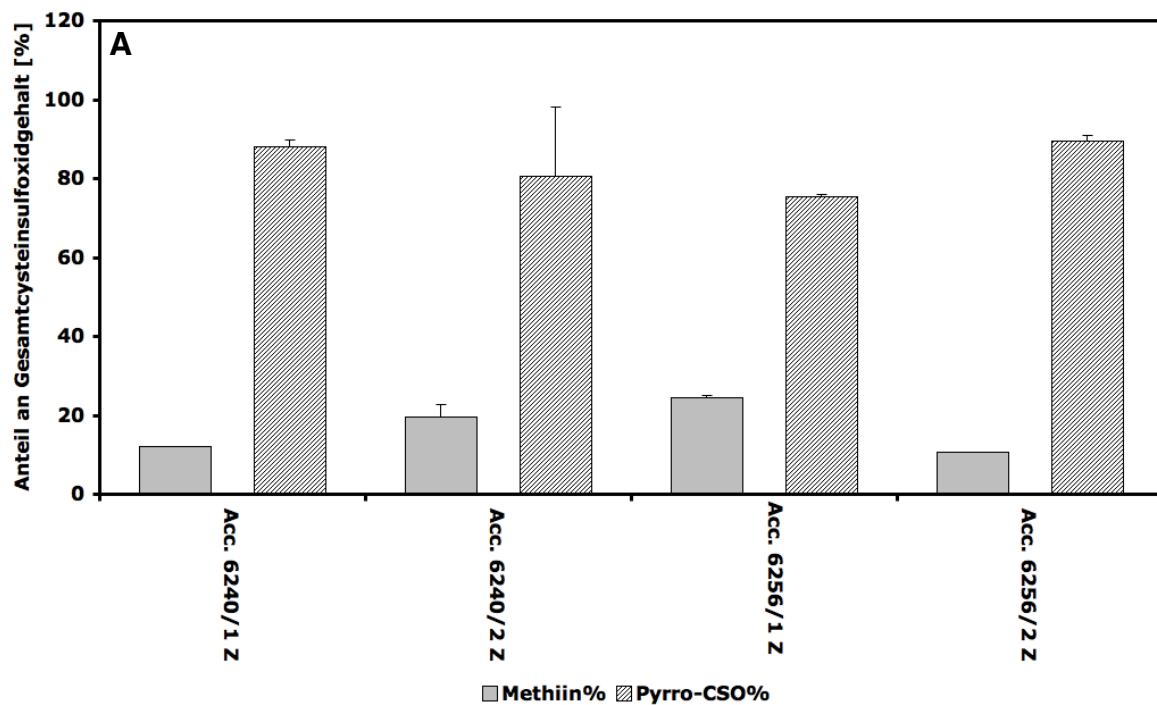


Abb. 4.8: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben von *Allium macleanii* (A); Sektion *Compactoprason*

#### 4.3.1.4 Sektion Kaloprason

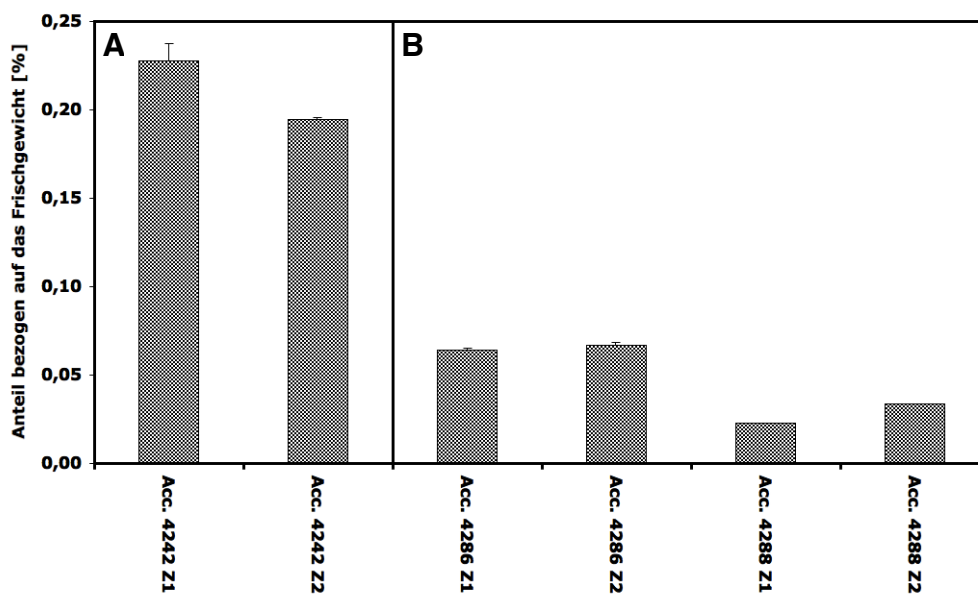


Abb. 4.9: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Kaloprason*: *Allium alexianum* (A), *Allium nevskianum* (B)

#### 4. Diskussion

Die Proben von *Allium alexianum* und *Allium nevskianum* wurden in Uzbekistan gesammelt. Sie unterschieden sich deutlich im Gehalt als auch in den relativen Anteilen der Cysteinsulfoxide voneinander. Die Zwiebeln der Acc.No. 4242 (*Allium alexianum*) hatten einen Cysteinsulfoxidgehalt von ca. 0,2%, während die Zwiebeln der beiden Acc.No. 4286 und Acc.No. 4288 (*Allium nevskianum*) einen Gehalt von etwa 0,045% besaßen. Diese Zwiebeln enthielten als Hauptcysteinsulfoxid Methiin (86-96%). Daneben lagen noch Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid vor. Letztgenanntes lag auch in den Proben von Acc.No. 4288 vor, allerdings nur in Spuren.

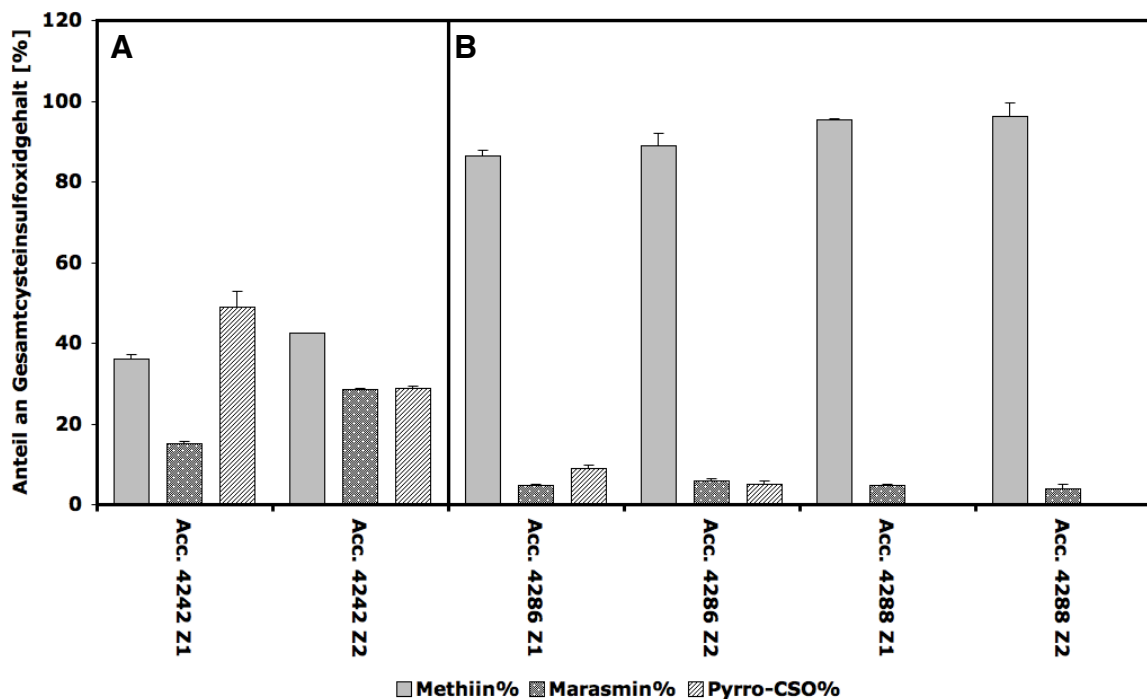


Abb. 4.10: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion Kaloprason: *Allium alexianum* (A), *Allium nevskianum* (B)

In den Proben von *Allium alexianum* lagen die drei genannten Cysteinsulfoxide vor. In der Acc.No. 4242 Z1 war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid das Stärkste mit 48,9%, während in der Acc.No. 4242 Z2 das Methiin mit 42,4% am stärksten enthalten war.

#### 4.3.1.5 Sektion *Megaloprason*

Die Proben der Sektion *Megaloprason* wurden in Uzbekistan im Juni 2006 (Acc.No. 4247) und Mai 2009 (Acc.No. 4276) gesammelt. Während die Pflanze bei Acc.No. 4247 schon vollständig verblüht war und sich bereits die festen schwarzen Kapseln gebildet hatten, waren bei der Acc.No. 4276 noch die Blüte und die grünen Früchte vorhanden. Nach der Blüte verändert sich scheinbar das Muster. Prinzipiell ist die Acc.No. 4276 noch nicht endgültig als *Allium suworowii* definiert. Aufgrund der Höhe des Anteils von Marasmin ist es aber sehr wahrscheinlich. Der relativ hohe Anteil des Marasmins bei *Allium suworowii* ist bei allen untersuchten Proben einzigartig. Die Gesamtmenge an Marasmin in *Allium suworowii* (Acc.No. 4247) ist vergleichbar mit den Mengen an Alliin oder Isoalliin in Knoblauch bzw. der Küchenzwiebel. Organoleptisch ist der hohe Gehalt an Marasmin relativ einfach an dem sehr starken, charakteristischen Geruch und Geschmack zu erkennen.

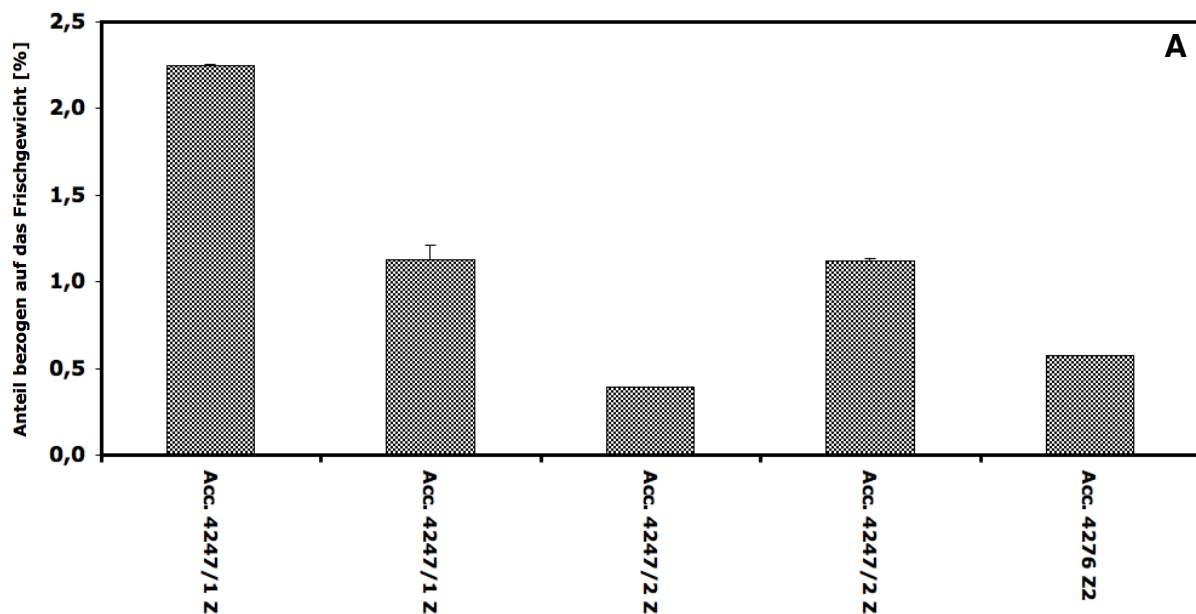


Abb. 4.11: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Megaloprason*: *Allium suworowii* (A)

#### 4. Diskussion

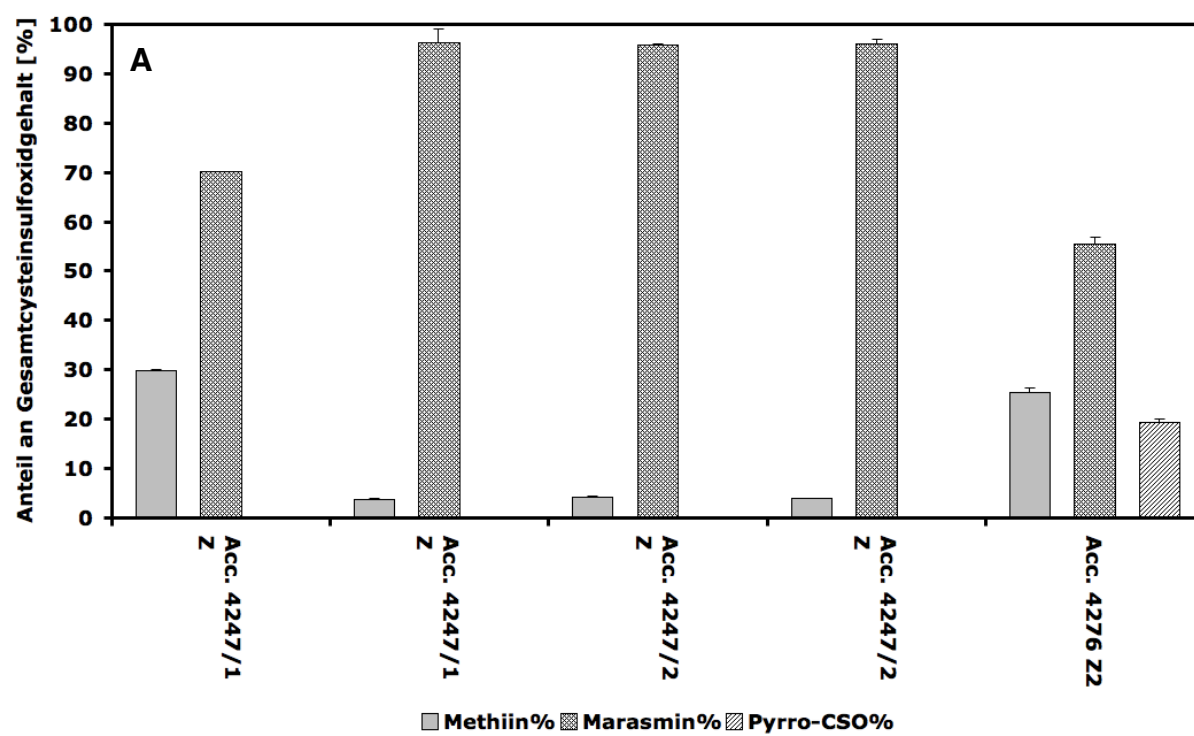


Abb. 4.12: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Megaloprason*: *Allium suworowii* (A)

#### 4.3.1.6 Sektion *Melanocrommyum*

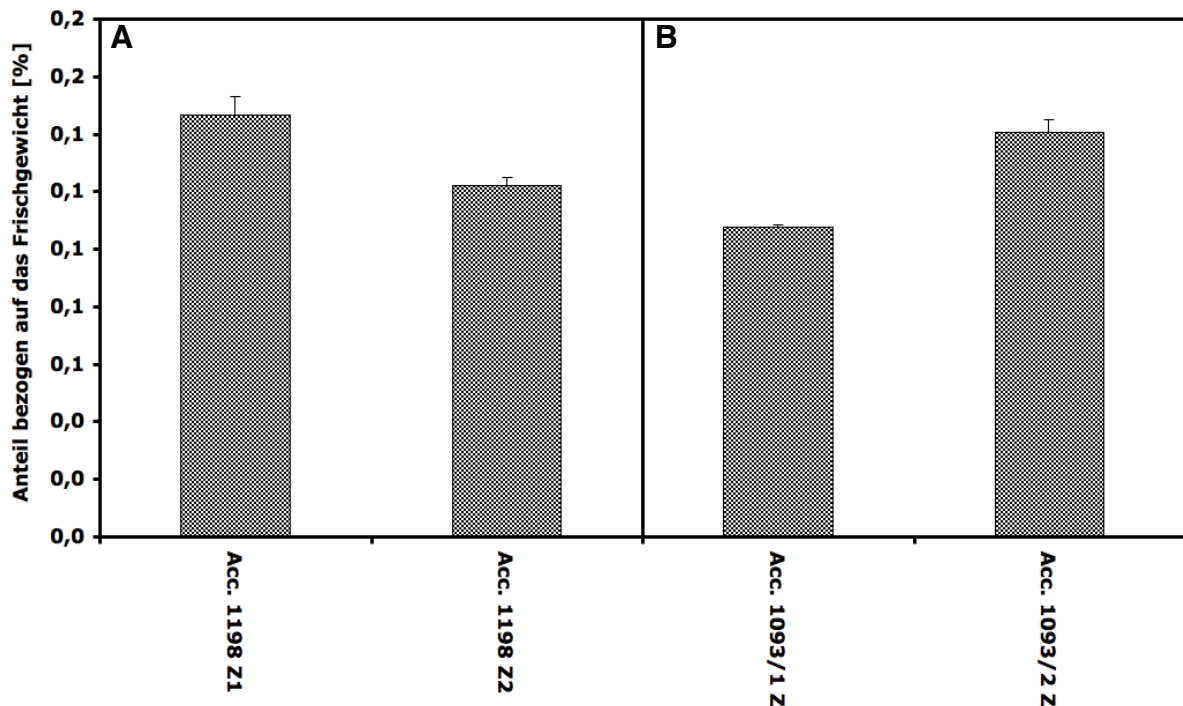


Abb. 4.13: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Melanocrommyum*: *Allium keusgenii* (A), *Allium bisotunense* (B)

Gesammelt wurden die Acc.No. der Sektion *Melanocrommyum* im Iran. Die Proben zeigten interessante Unterschiede. In allen Proben wurden Methiin, Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid gefunden. Methiin war das Hauptcysteinsulfoxid. Einen Unterschied kann man im Verhältnis der beiden anderen Cysteinsulfoxide erkennen. Bei *Allium keusgenii*-Proben zeigen das Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid einen vergleichbaren Anteil am Gesamtcysteinsulfoxidgehalt. Bei den Proben von *Allium bisotunense* (Acc.No. 1093) ist der Anteil des S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxides ca. um das Dreifache größer als der Anteil des Marasmins am Gesamtcysteinsulfoxidgehalt. Dies kann mehrere Gründe haben. Entweder ist dieses Verhältnis der Cysteinsulfoxide charakteristisch für diese Arten, oder aber der unterschiedliche Standort der Proben ist für dieses Verhältnis verantwortlich (Acc.No. 1093: 1600 m ü. NN; Acc.No. 1198: 2270 m ü. NN). Auch im Vegetationsstadium unterschieden sich die Proben. Während Acc.No. 1198 am Beginn der Blüte war und schon eine Blüte entwickelt hatte, stand die Acc.No. 1093 noch nicht in Blüte und das Hochblatt war noch vollständig geschlossen. Um eine exaktere Aussage treffen zu können müssen weitere Sektion *Melanocrommyum*-Proben untersucht werden.

#### 4. Diskussion

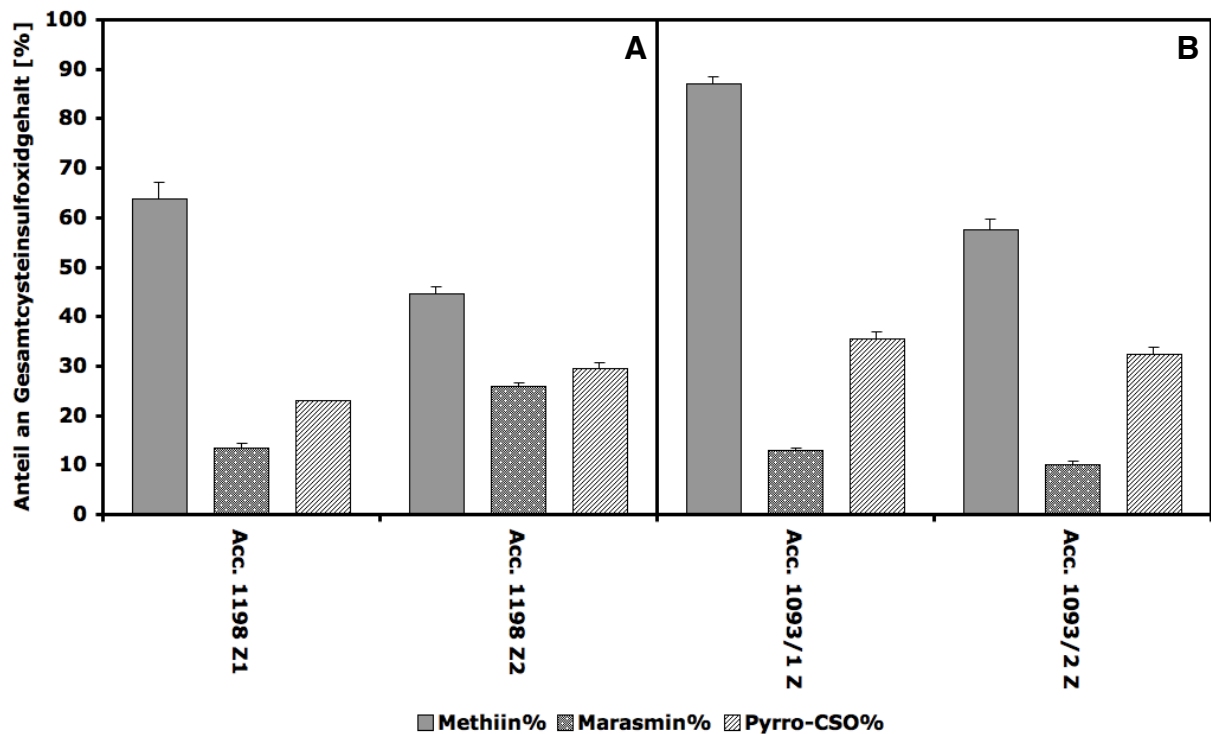


Abb. 4.14: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Melanocrommyum*: *Allium keusgenii* (A), *Allium bisotunense* (B)

#### 4.3.1.9 Sektion *Procerallium*

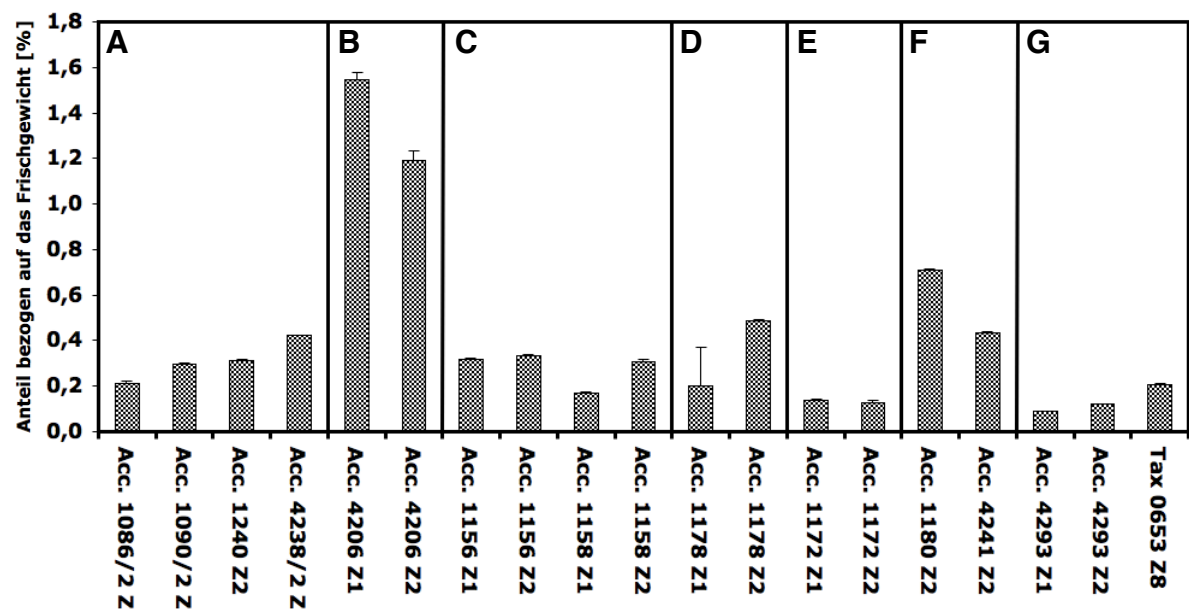


Abb. 4.15: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben der Sektion *Procerallium*: *Allium stipitatum* (A), *Allium altissimum* (B), *Allium bakhtiaricum* (C), *Allium jesdianum* (D), *Allium jesdianum* subsp. *remediorum* (E), *Allium jesdianum* subsp. *angustitepolum* (F), *Allium rosenorum* (G)



Die Proben aus der Sektion *Procerallium* kamen vor allem aus dem Iran. Daneben wurden einige Proben auch in Uzbekistan gesammelt. Die Probe von *Allium rosenorum* Tax 0653 wurde im IPK Gatersleben angepflanzt. In den Proben zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Arten. Das Auffälligste war, dass nur in Proben von *Allium stipitatum* und *Allium altissimum* das neu identifizierte S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid und Marasmin enthalten waren. Daneben war auch das ubiquitäre Methiin enthalten. Dagegen waren in allen anderen Zwiebelproben der anderen Arten nur das Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid enthalten. Das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid war das Hauptcysteinsulfoxid in *Allium stipitatum*-Proben. Danach folgten Methiin und Marasmin. In den Proben von *Allium altissimum* war das Methiin stärker konzentriert; aber auch hier war das Marasmin das am geringsten vertretene Cysteinsulfoxid. Obwohl die Proben von *Allium stipitatum* aus verschiedenen Expeditionen und Habitaten stammten, war der Cysteinsulfoxidgehalt zwischen 0,21% und 0,42% relativ konstant. Die Zwiebeln von Acc.No. 4206 (*Allium altissimum*) hatten einen deutlich höheren Anteil an Cysteinsulfoxiden. Dieser war bei 1,54% (Z1) und 1,19% (Z2). Um zu überprüfen, ob dies ein relevantes Ergebnis ist, müsste man weitere *Allium altissimum* Proben untersuchen. Sollte sich dieses Ergebnis nämlich bestätigen, wäre *Allium altissimum* eine potentere Zwiebelart in Bezug auf die Konzentration des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides. Durch die höhere Konzentration an Cysteinsulfoxiden ist der Geschmack aber höchstwahrscheinlich sehr scharf, dadurch dürfte die Zwiebel nicht so genießbar sein wie *Allium stipitatum*. Dies liegt auch an der höheren Konzentration an Methiin, die eine unangenehme Note in den Geschmack von Zwiebeln einbringt. Die anderen Arten der Sektion *Procerallium* unterschieden sich deutlich untereinander. Nicht unbedingt in dem Gesamtcysteinsulfoxidgehalt, der bei allen unter 0,71% lag. Der Hauptunterschied war in dem Verhältnis von Methiin zu dem S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid zu sehen. In allen Proben von *Allium bakhtiaricum* und der Probe von *Allium chelotum* war Methiin das Hauptcysteinsulfoxid mit Anteilen von über 70%.

In den Proben von *Allium jesdianum*, *Allium jesdianum* subsp. *angustitepolum*, *Allium jesdianum* subsp. *remediorum* (Ausnahme: Acc.No. 1172 Z1) und *Allium rosenorum* war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid das Hauptcysteinsulfoxid mit Anteilen von 67,4% (Acc.No. 1172 Z2) bis 95,6% (Tax 0653 Z8).

Acc.No. 1172 Z1 und Z2 wurden aus verschiedenen Zwiebeln hergestellt. Diese Zwiebeln wurden mitsamt Stängel, Blüten und Blättern auf einem lokalen Markt in Khorramabad, Iran (2007) von einem Händler gekauft. Dieser hatte sie im Kuh Sefid Gebirge gesammelt.

Die starken Unterschiede in den Verhältnissen der Cysteinsulfoxide bei Acc.No.1172 weisen darauf hin, dass der Händler möglicherweise eine andere *Procerallium* Art zusammen mit *Allium jesdianum* subsp. *remediorum* gesammelt hatte. Die weiteren *Allium jesdianum* Proben und die Proben der Unterarten (Acc.No. 1178, Acc.No. 1180) zeigen, dass die Acc.No. 1172 Z2 höchstwahrscheinlich eine Zwiebel von *Allium jesdianum* war.

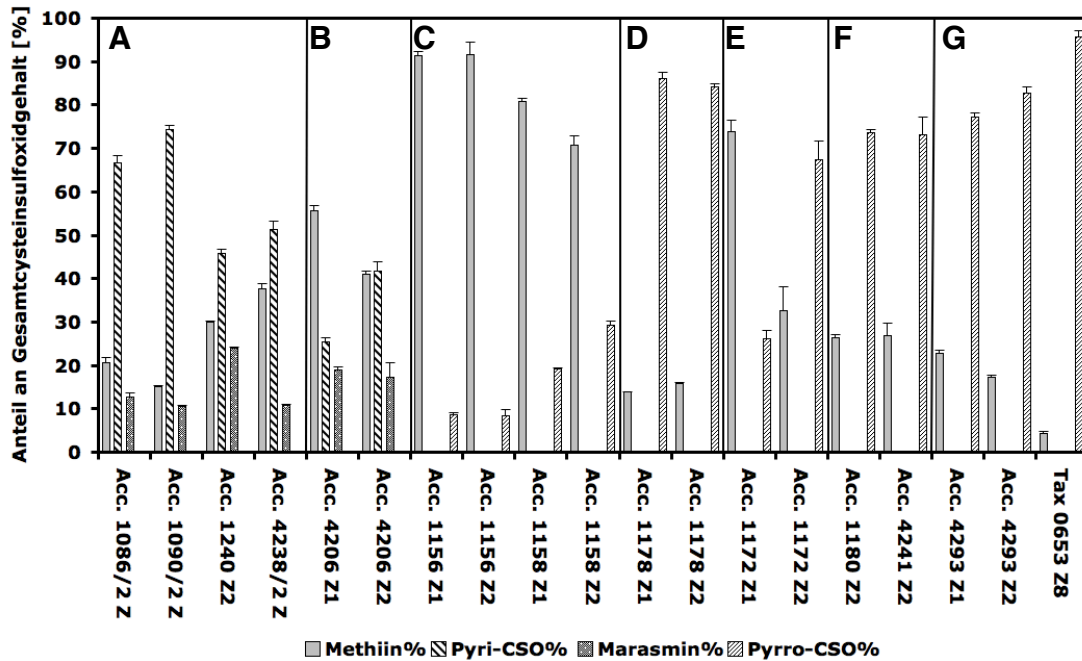


Abb. 4.16: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben der Sektion *Procerallium*: *Allium stipitatum* (A), *Allium altissimum* (B), *Allium bakhtiaricum* (C), *Allium jesdianum* (D), *Allium jesdianum* subsp. *remediorum* (E), *Allium jesdianum* subsp. *angustitepolum* (F), *Allium rosenorum* (G)

Das das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid nur in den beiden Arten *Allium stipitatum* und *Allium altissimum* vorkommt, unterstützt die neue Einordnung nach Fritsch et al. [2010]. Hiernach wurde die neue Sektion *Procerallium* in zwei Untersektionen eingeteilt. In der Untersektion *Elatae* finden sich die Arten *Allium stipitatum* und *Allium altissimum*, während die weiteren Arten der Sektion in die Untersektion *Costatae* eingeordnet worden sind. Dies zeigt, dass eine prinzipielle Chemotaxonomie von *Allium*-Arten nach den enthaltenen Cysteinsulfoxiden möglich ist.

#### 4.3.1.7 Sektion *Pseudoprason*

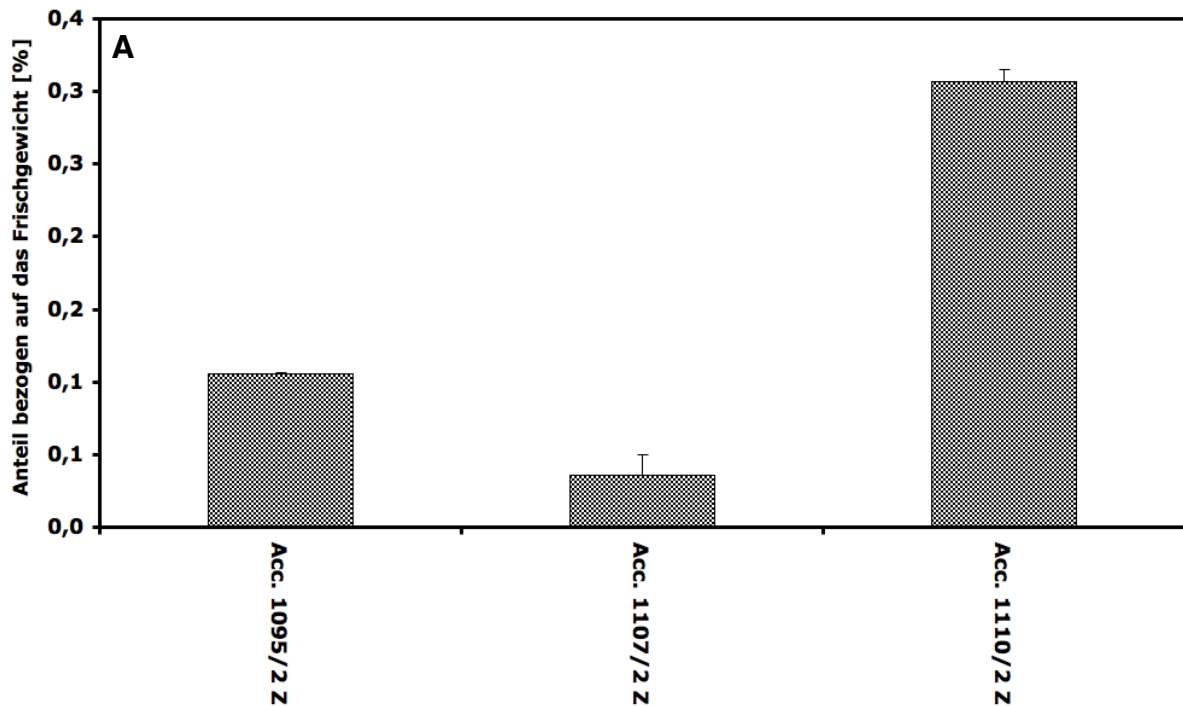


Abb. 4.17: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Pseudoprason*: *Allium koelzii* (A)

Alle drei Acc.No. wurden in verschiedenen Höhen (ca. 1300-2500 m ü. NN) im Iran gesammelt. Bei allen Proben war das Hochblatt noch geschlossen.

Die Proben von *Allium koelzii* unterschieden sich deutlich voneinander. Während Acc.No. 1107 Methiin, Marasmin und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid enthielt, hatte die Probe Acc.No. 1095 nur Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Dagegen enthielt die Probe Acc.No. 1110 kein S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid sondern das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid. Dieses war bisher nur in Proben der *Procerrallium*-Sektion nachgewiesen worden. Eine Verschleppung oder Verwechslung von *Procerrallium*-Material kann ausgeschlossen werden. Weder während der Herstellung des Extraktes von Acc.No. 1110 noch der Analyse des Extraktes wurden *Procerrallium*-Extrakte hergestellt bzw. vermessen. Bei den weiteren Pflanzenproben, die untersucht worden sind, ist auch ein Blätterextrakt von Acc.No. 1110. In diesem wurde wiederum das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid identifiziert. Ob es sich doch um eine Falschzuweisung oder aber um eine spontane Umstellung der Cysteinsulfoxidsynthese handelt, lässt sich mit den vorhandenen Daten nicht exakt klären. Für eine genauere Aussage müssten weitere *Allium koelzii*-Proben vermessen werden.

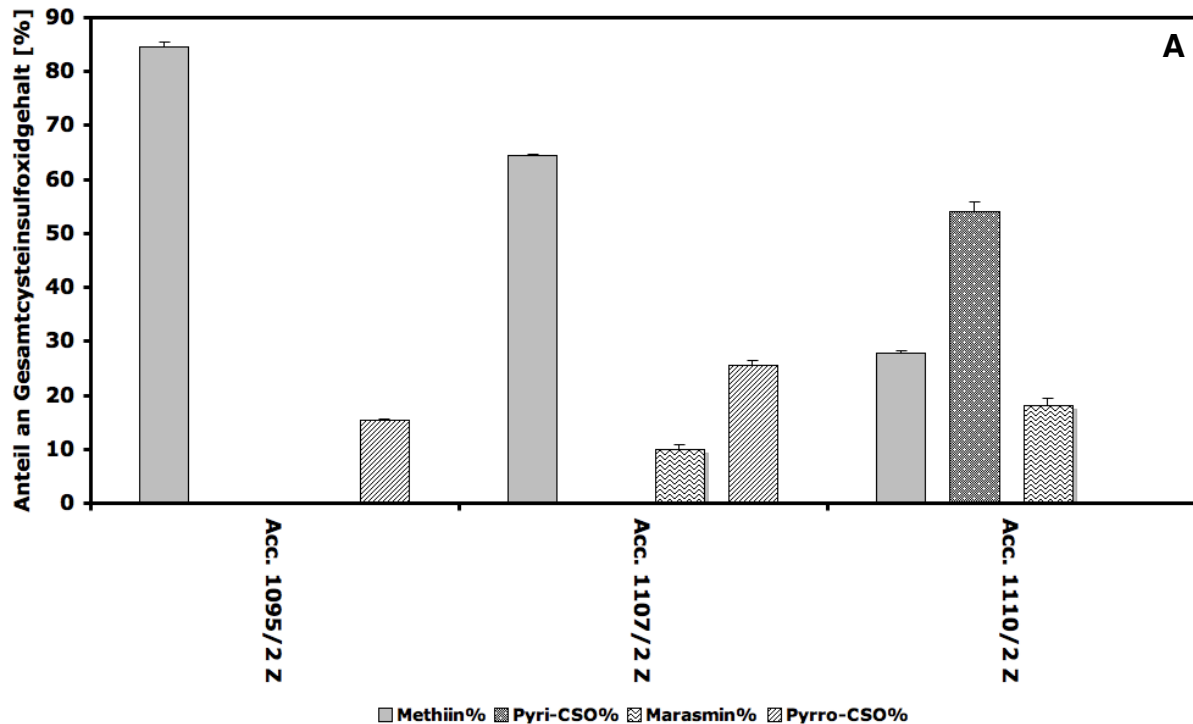


Abb. 4.18: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Pseudoprason*: *Allium koelzii* (A),

#### 4.3.1.8 Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata* und *Verticillata*

Die Proben der fünf Sektionen wurden in Uzbekistan und im Iran gesammelt. Diese Proben hatten einen Cysteinsulfoxidgehalt zwischen 0,09% und 0,45%. Die Proben von *Allium elburzense*, *Allium karataviense*, *Allium taeniopetalum* und *Allium verticillatum* besaßen sowohl Methiin, Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Die Probe von *Allium cupuliferum* ssp. *cupuliferum* besaß nur das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid und das Methiin. In vier von fünf Acc.No., Ausnahme war die Probe von *Allium taeniopetalum*, war das Methiin das vorherrschende Cysteinsulfoxid mit Anteilen zwischen 53,0% (Acc.No. 4248 Z1) und 84,4% (Acc.No. 4284 Z1). In der Probe von *Allium taeniopetalum* war das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid das Cysteinsulfoxid mit dem höchste Anteil (52,12% ± 067%). Um zu klären, ob die erhaltenen Ergebnisse spezifisch für die untersuchten Sektionen sind, müssten weitere Proben untersucht werden.

#### 4. Diskussion

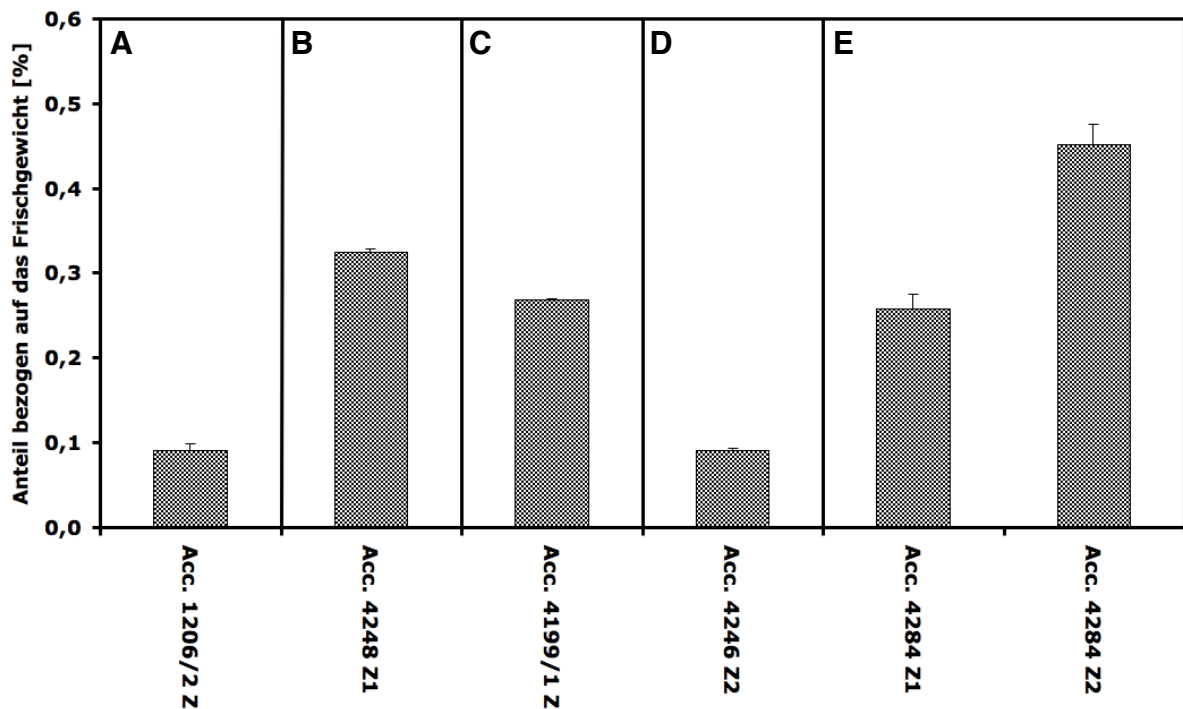


Abb. 4.19: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata*, *Verticillata*: *Allium elburzense* (A), *Allium karataviense* (B), *Allium cupuliferum* ssp. *cupuliferum* (C), *Allium taeniopetalum* (D), *Allium verticillatum* (E)

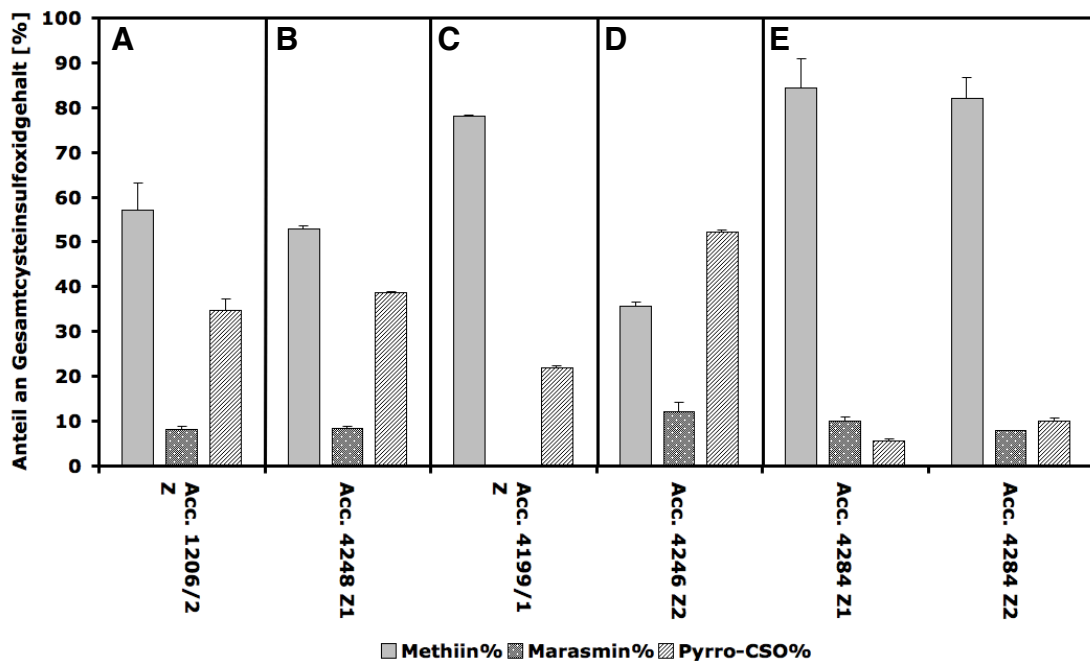


Abb. 4.20: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektionen *Asteroprason*, *Miniprason*, *Regeloprason*, *Stellata*, *Verticillata*: *Allium elburzense* (A), *Allium karataviense* (B), *Allium cupuliferum* ssp. *cupuliferum* (C), *Allium taeniopetalum* (D), *Allium verticillatum* (E)

##### **4.3.1.10 Fazit für die Untergattung *Melanocrommyum***

Die Untergattung *Melanocrommyum* ist mit über 150 Arten eine der vielfältigsten Untergattungen des Genus *Allium*. Außerhalb von Zentralasien, wo die Arten dieser Untergattung auf vielfältigste Weise volksmedizinisch eingesetzt werden, sind die Arten des Subgenus nur als Garten- und Zierpflanze („Drumstick Onions“) gefragt. Durch die analysierten Cysteinsulfoxidkonzentration in bestimmten Arten, wie z.B. *Allium suworowii* oder *Allium stipitatum*, könnten diese in Zukunft auch für die pharmazeutische Industrie und medizinische Forschung von Interesse sein (siehe 4.9 und 4.11). Durch die primären und sekundären Aromakomponenten des Marasmins und des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides entstehen eine Vielzahl an potentiell pharmakologisch wirksamen Substanzen [Kusterer et al. 2010a, O'Donnell et al. 2009].

Als Marker für diese Untergattung eignen sich das Methiin, das Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Diese sind in fast allen Proben in wechselnden Anteilen enthalten. Für die Arten *Allium stipitatum* und *Allium altissimum* eignet sich das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid als Marker. Das gleichzeitige Fehlen des S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxides lässt Schlüsse auf andere Stoffwechselsysteme in diesen beiden Arten im Vergleich zu anderen *Melanocrommyum*-Arten ziehen.

### 4.3.2 Untergattung *Cepa*

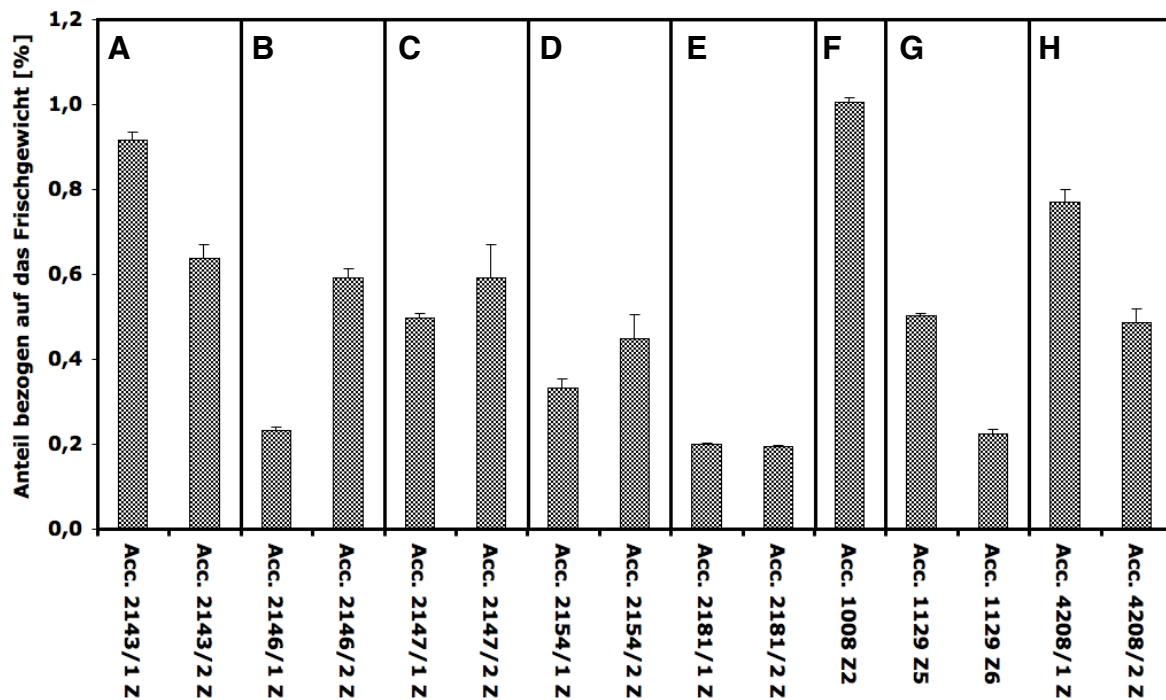


Abb. 4.21: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Cepa*: *Cepa aggregatum* C16 (A), *Cepa common onion group* C19 (B), *Cepa common onion group* C20 (C), *Cepa common onion group* C27 (D), *Cepa aggregatum* C45 (E), *Allium vavilovii* (F), *Allium asarense* (G), *Allium praemixtum* (H)

Die Proben der Untergattung *Cepa* kamen aus dem Iran, Georgien, Uzbekistan und Tadschikistan. Die Gesamtheit der analysierten Proben kann man in zwei Gruppen unterteilen: in Proben, die Alliin neben Isoalliin enthalten, und in Proben, die von den beiden Sulfoxiden nur Isoalliin enthalten. Alliin zeigte sich in keiner Acc.No. von *Allium oschaninii* und *Allium fedschenkoanum*. In allen weiteren untersuchten Arten war neben Isoalliin auch Alliin enthalten.

In beinahe allen Proben (Ausnahme: Acc.No. 2154/1 Z) war auch ein GPC (Glutaryl-Propenyl-Cysteinsulfoxid) mittels HPLC-MS nachgewiesen worden. Das Alliin war im Vergleich zu dem Isoalliin in Proben, in denen beide Cysteinsulfoxide vorlagen, immer deutlich geringer konzentriert. Dadurch kann man darauf schließen, dass es sich bei dem GPC vor allem um das  $\gamma$ -Glutaryl-Isoalliin handelt. Da man aber aufgrund nahezu identisch zu erwartender Retentionszeit und gleicher Masse nicht ausschließen kann, dass auch das  $\gamma$ -Glutaryl-Alliin vorliegt, muss auf dem Status des GPC diskutiert werden.

In vielen der Proben zeigte sich das GPC mit einem größeren relativen Anteil als die korrespondierenden Cysteinsulfoxide. Geht man davon aus, dass das GPC die Speicherform darstellt, so ist dies auch nachvollziehbar. Erstmals wurden in unserer Arbeitsgruppe das

#### 4. Diskussion

GPC und das Isoalliin miteinander in einen Kontext betrachtet. Wenn zum Beispiel in den Proben von Acc.No. 4281 oder Acc.No. 4289 (*Allium oschaninii*) die Isoalliin-Anteile sehr niedrig sind, könnte man ohne das GPC diskutieren, dass das Isoalliin sich sehr stark bei der Extrakterstellung zersetzt hätte oder nur sehr schwach konzentriert ist. Durch die Hinzunahme des GPC's sieht man aber, dass der Hauptteil des Isoalliins in diesen Proben noch als  $\gamma$ -Glutamyl-Derivat vorliegt. Die Acc.No. 4281 und Acc.No. 4289 wurden im Mai 2003 gesammelt. Dies sind die einzigen *Allium oschaninii*-Proben, die noch vor der Blüte gesammelt worden sind. Dies könnte auch ein Grund für hohen Gehalt an GPC sein. Allerdings zeigen auch weitere Acc.No., die bei der Sammlung in voller Blüte standen (z.B. Acc.No. 6186), einen hohen GPC-Anteil.

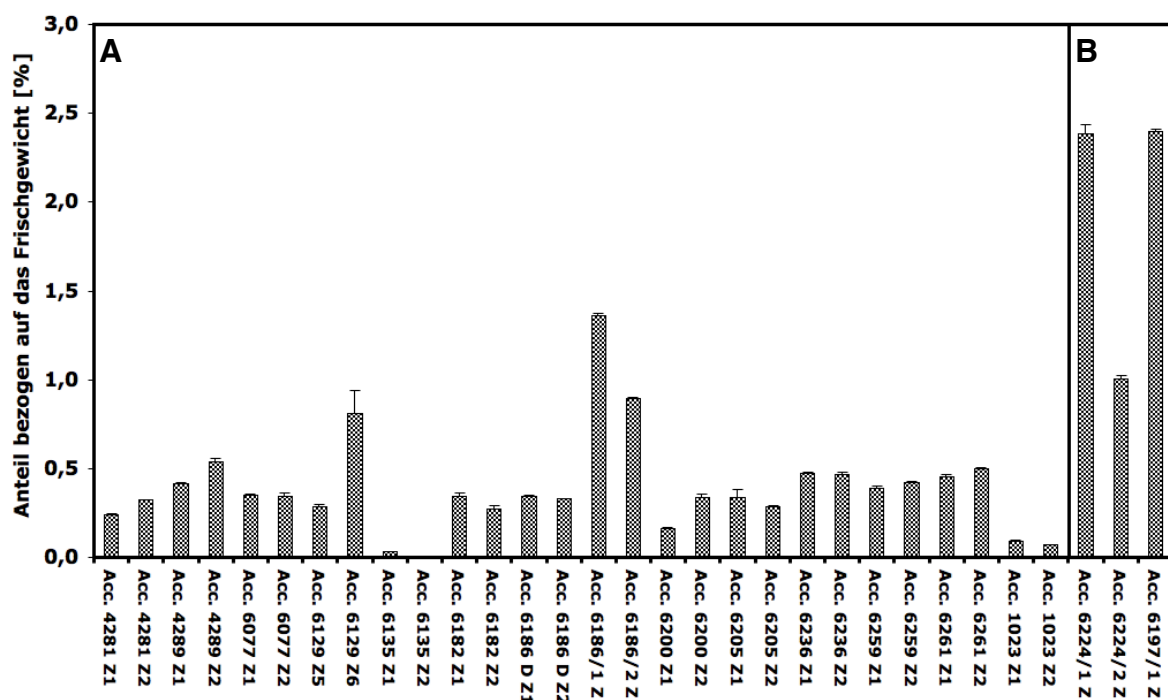


Abb. 4.22: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektionen *Cepa* und *Annuloprason*: *Allium oschaninii* (A), *Allium fedtschenkoanum* (B)

Das Methiin, das in vielen *Melanocrommyum*-Proben das dominierende Cysteinsulfoxid darstellt, ist in Proben der Untergattung *Cepa* im Vergleich zu Isoalliin und GPC deutlich schwächer konzentriert. Das Propiin, das nur in einer *Melanocrommyum*-Probe gefunden wurde, ist in vielen *Cepa*-Proben zu finden. Interessant ist der Fakt, dass in drei verschiedenen Proben von *Allium oschaninii* neben den typischen Cysteinsulfoxiden (GPC, Methiin, Alliin, Isoalliin, Propiin) weitere Cysteinsulfoxide gefunden worden sind. Hier können anhand der Daten der Messungen und Extrakterstellungen Verunreinigungen und Verwechslungen mit Proben aus den Gattungen *Melanocrommyum* und *Nectaroscordum*



#### 4. Diskussion

ausgeschlossen werden. Dies ist wichtig, da in der Probe Acc.No 6182 Z2 das für die Untergattung *Melanocrommyum* typische S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid gefunden wurde. In einer weiteren Zwiebel dieser Acc.No. war es nicht zu finden. Neben diesem wurde in beiden Zwiebelextrakten der Acc.No. 6259 das Homoisoalliin gefunden, das in den beiden Arten *Allium sicutum* und *Allium tripedale* der Untergattung *Nectaroscordum* identifiziert wurde. Aufgrund des relativen hohen Gehaltes von GPC, Isoalliin und Propiin und des Fehlens von Alliin in diesen Proben muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Proben tatsächlich um *Allium oschaninii*-Proben handelte.

Einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Habitat und der Cysteinsulfoxidanteile kann man bei den *Allium oschaninii*-Proben Acc.No 6236, Acc.No. 6259 und Acc.No 6261 erkennen. Während der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt bei allen Proben um 0,5% liegt, variieren die Anteile der einzelnen Sulfoxide erheblich. Acc.No. 6259 und Acc.No. 6261 zeigen in allen Proben ein sehr gemischtes Spektrum der Cysteinsulfoxide GPC, Methiin, Isoalliin und Propiin. In der Acc.No. 6236 ist das GPC das dominierende Cysteinsulfoxid mit einem relativen Anteil von ca. 75% in beiden Proben. Die Proben wurde ungefähr zur selben Zeit an unterschiedlichen Orten gesammelt ( $\pm 7$  Tage). Die Acc.No. 6259 und Acc.No. 6261 wurden auf einer Höhe von 1540 m ü. NN (Acc.No. 6259) und 1400 m ü. NN (Acc.No. 6261) gesammelt.

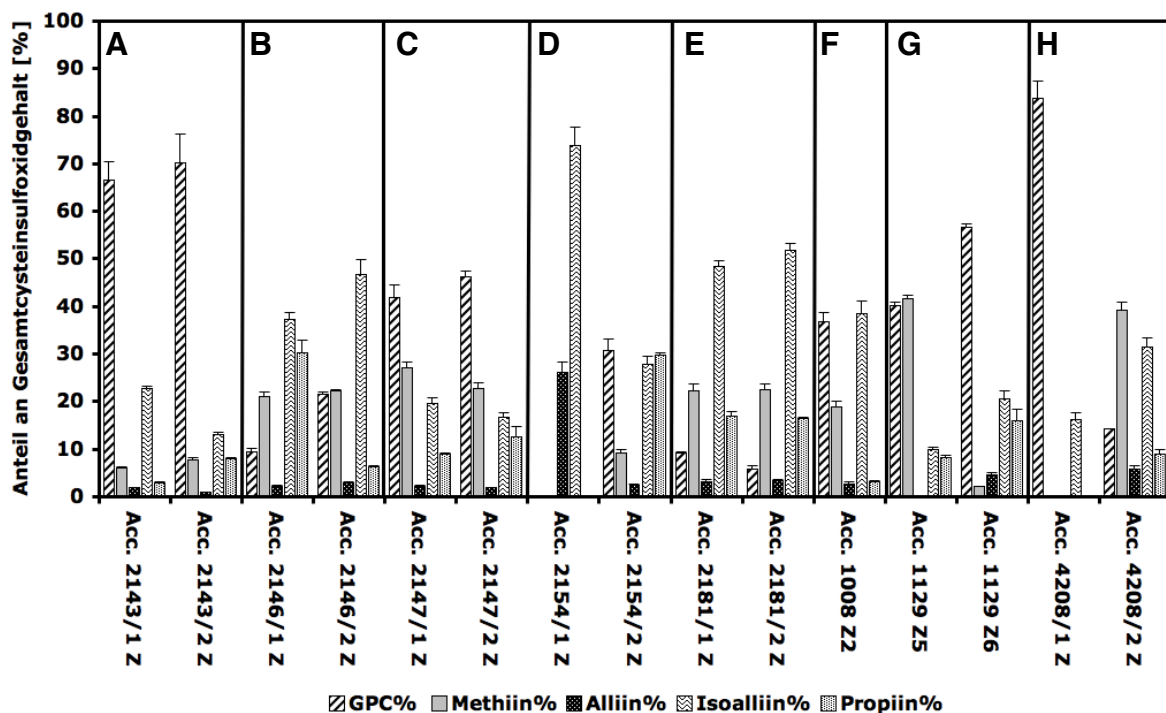


Abb. 4.23: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Cepa*: *Cepa aggregatum* C16 (A), *Cepa common onion group* C19 (B), *Cepa common onion group* C20 (C), *Cepa common onion group* C27 (D), *Cepa aggregatum* C45 (E), *Allium vavilovii* (F), *Allium asarense* (G), *Allium praemixtum* (H)

Beide standen in voller Blüte. Die Acc.No. 6236 wurde auf einer Höhe von 1870 m ü. NN gesammelt. Bei ihr waren die Blätter von Tieren abgefressen worden. Ob sie in voller Blüte stand, ist in der Datenbank nicht angegeben, aufgrund des Zeitpunktes (Ende Juni) ist aber davon auszugehen. Ein Jahr zuvor wurde bei einer anderen Expedition die Acc.No. 6205 (Juli 2005) gesammelt. Deren Cysteinsulfoxidprofil gleicht dem von Acc.No. 6236. Auch diese stand in voller Blüte und wurde auf einer Höhe von 2205 m ü. NN gesammelt.

Insgesamt schwanken die Cysteinsulfoxidanteile in den *Allium oschaninii*-Proben doch erheblich, so dass es schwer fällt, einen Trend zu erkennen.

Die höchsten Gesamtcysteinsulfoxidkonzentrationen und die höchsten relativen Anteile von Isoalliin zeigten Proben von *Allium fedschenkoanum*. *Allium fedschenkoanum* gehört zur Sektion *Annuloprason*, während *Allium oschaninii* und alle weiteren Proben zur Sektion *Cepa* gehören. Nach Pich et al. [1996] sind die genetischen Übereinstimmungen zwischen *Allium oschaninii* und den weiteren Vertretern der Sektion *Cepa* sehr stark. Allerdings zeigten sich in Kreuzungsversuchen [Van Raamsdonk et al. 2008] starke Isolationsbarrieren zwischen *Allium cepa* und *Allium oschaninii*. Durch diese Verhinderung des interspezifischen Austausches könnte sich *Allium oschaninii* theoretisch weiter von den anderen Arten der Sektion *Cepa* getrennt haben. Inwieweit das unterschiedliche Profil der Cysteinsulfoxide in *Allium oschaninii* und den weiteren Arten der Sektion *Cepa* diese Aussagen unterstützt, müsste weitergehend untersucht werden.

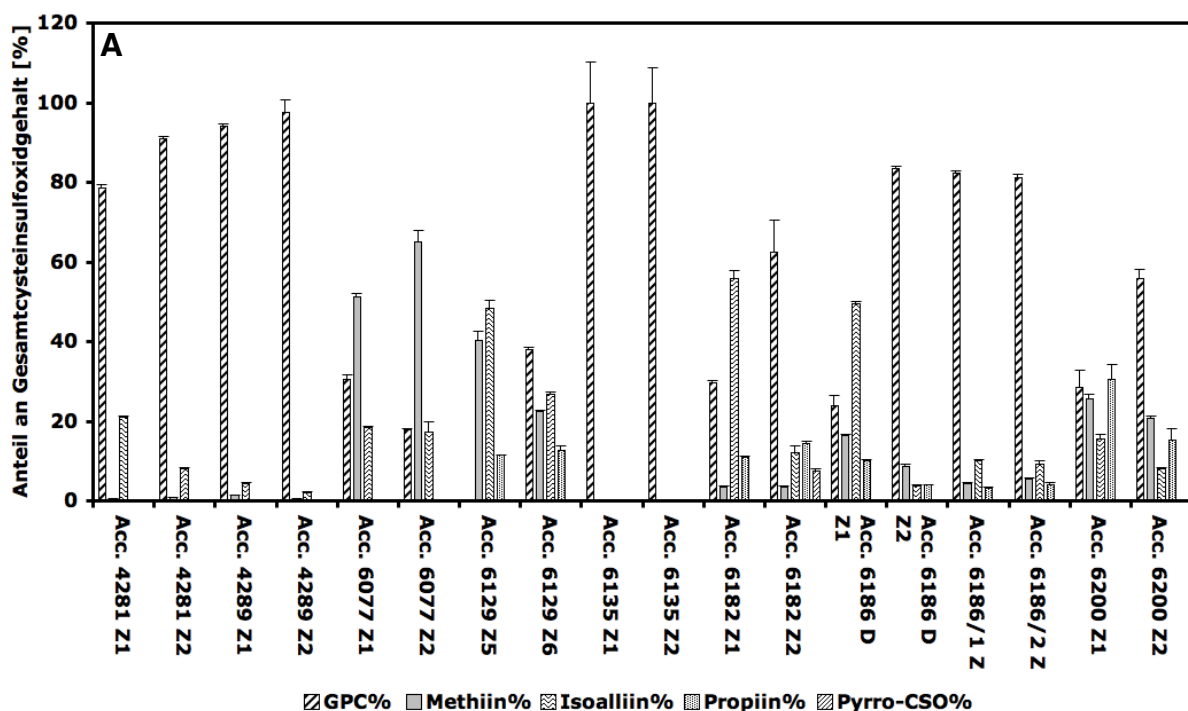


Abb. 4.24: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben von *Allium oschaninii* (A); Sektion *Cepa*

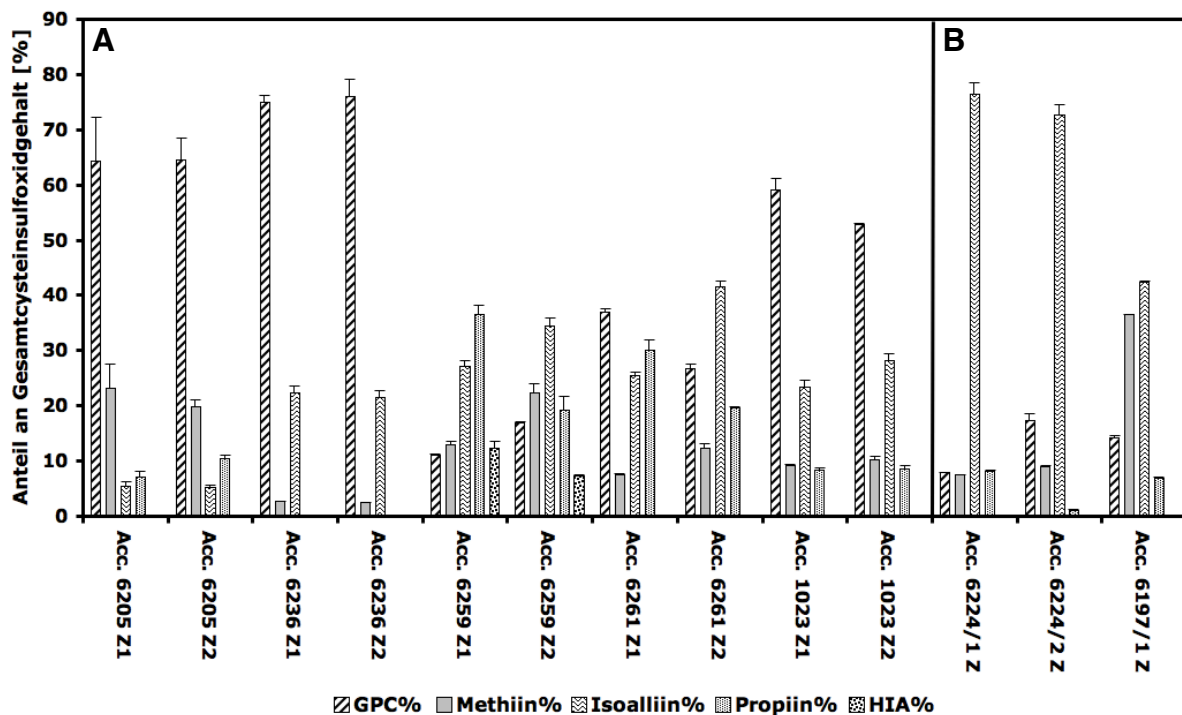


Abb. 4.25: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektionen *Cepa* und *Annuloprasum*: *Allium oschaninii* (A), *Allium fedschenkoanum* (B)

#### 4.3.2.1 Fazit für die Untergattung *Cepa*

*Allium cepa* (Küchenzwiebel) oder *Allium oschaninii* (Schalotte) sind wertvolle Nahrungs- und Gewürzmittel auf der gesamten Welt. Durch Züchtungen sind die ursprünglichen Arten und ihre Inhaltsstoffe stark beeinflusst worden. Darum war es vom großen Interesse Wildformen dieser Untergattung auf ihren Cysteinsulfoxidgehalt und die vorkommenden Cysteinsulfoxide hin zu untersuchen. Die Proben der Untergattung *Cepa* zeigen durchgängig hohe Anteile von Isoalliin und dem GPC. Für alle untersuchten Wildformen und Kulturformen außer *Allium oschaninii* und *Allium fedschenkoanum* kann das Alliin als intrasubgenerischer Marker betrachtet werden. Das Fehlen von Alliin nur bei Proben dieser beiden Arten ist interessant und lässt Schlüsse auf größere genetische Unterschiede in der Sektion *Cepa* ziehen. Für eine weiterführende Charakterisierung der Untergattung *Cepa* wäre es nötig, Zwiebelarten aus den drei weiteren Sektionen zu analysieren. Diese sind Sektion *Schoenoprasum*, Sektion *Sacculiferum* und Sektion *Condensatum*.

### 4.3.3 Untergattung *Allium*

#### 4.3.3.1 Sektion *Allium*

Die Proben der Sektion *Allium* wurden im Iran, Georgien und Uzbekistan gesammelt. Die verschiedenen Proben zeigen ein sehr differentes Bild. Zum einem im Gesamtcysteinsulfoxidgehalt: Proben der Arten *Allium atrovioaceum*, *Allium dictyoprasum* zeigten durchschnittlich Gehalte über 0,5% bezogen auf die Extrakteinwaage. Die Proben von *Allium filidens* (Acc.No. 4223) sogar von 1,5% (/1 Z) bis 2,5% (/2 Z). Arten wie *Allium subvineale* und *Allium rotundum* zeigten Anteile zwischen 0,2% und 0,5%. Und schließlich Arten wie *Allium iranicum* und *Allium leucanthum* mit Sulfoxidgehalten kleiner als 0,1% bis zu keinen nachweisbaren Cysteinsulfoxiden, wie auch in der Art *Allium affine*.

Die Unterschiede in den Gehalten und Cysteinsulfoxidzusammensetzungen bei *Allium atrovioaceum* haben mehrere Gründe. Die Acc.No. 1081 und Acc.No. 1174 wurden im Iran gesammelt. Der Cysteinsulfoxidgehalt in der Probe von Acc.No. 1174 ist deutlich geringer als der in den Proben von Acc.No. 1081. Dies kann zwei Gründe haben: Zum einen wurden die beiden Acc.No. in zwei verschiedenen Jahren gesammelt, durch unterschiedliche Habitate und klimatische Bedingungen kann es zu Unterschieden im Wuchs kommen.

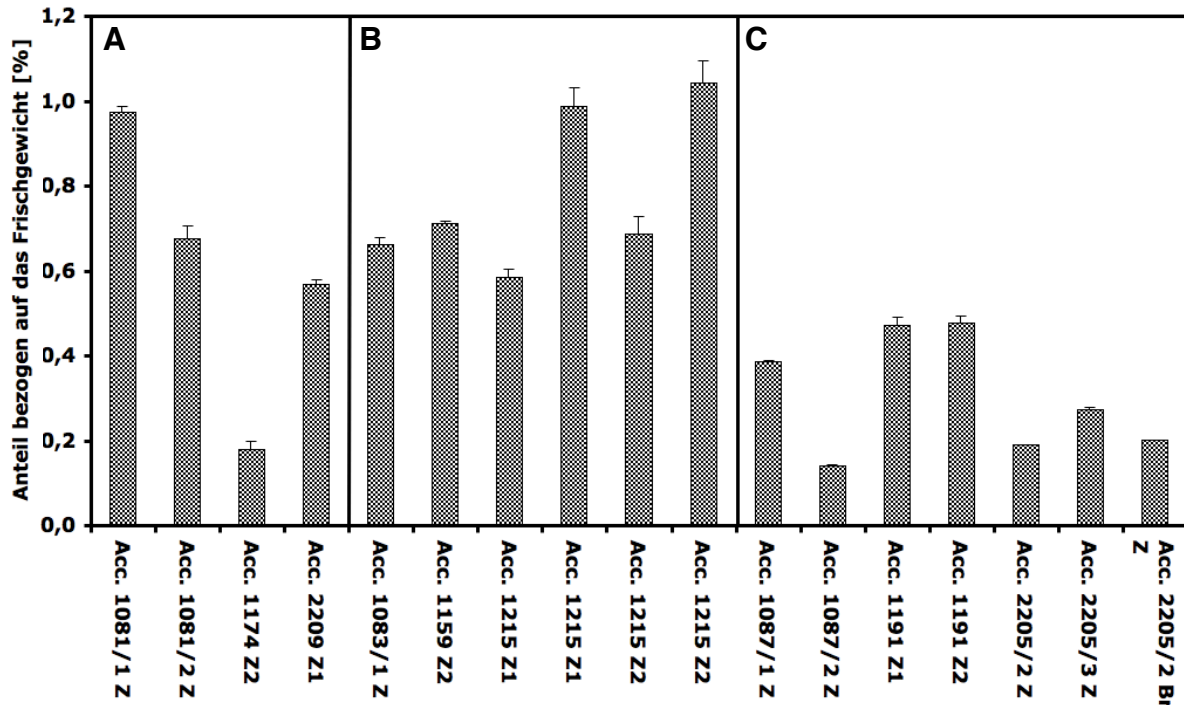


Abb. 4.26: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*: *Allium atrovioaceum* (A), *Allium dictyoprasum* (B), *Allium subvineale* (C)

Der wahrscheinlichere Grund ist der das Acc.No 1174 auf einem Markt von einem Händler erworben wurde, der die Pflanze selber geerntet hatte. Durch Quetschungen oder weitere mechanische Beeinträchtigungen während der Sammlung, und den unbekannten Zeitfaktor bis zum Erwerb der Zwiebel kann zu dem verminderten Cysteinsulfoxidgehalt geführt haben. Eine Differenzierung von dieser Art aufgrund der geographischen Lage lässt sich anhand der relativen Anteile der Cysteinsulfoxide in den Proben aus dem Iran und der Probe aus Georgien diskutieren. Die iranischen Proben enthalten fast ausschließlich Methiin, nur in geringen Mengen auch Propiin (Acc.No. 1081/1 Z). Die Probe von Acc.No. 2209 enthält neben Methiin, Alliin und Isoalliin auch das für *Melanocrommyum*-Arten typische S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. Diese Probe ist die einzige Probe der Untergattung *Allium* in der das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid gefunden wurde. Neben der geographischen Lage könnte die unterschiedliche Zusammensetzung auch durch den unterschiedlichen Entwicklungsgrad der Pflanzen bedingt sein. Die Proben aus dem Iran waren noch in der Blüte, während die Probe aus Georgien bereits am Verblühen war. Die unterschiedliche geographische Lage halte ich in dem Fall als Ursache für wahrscheinlicher.

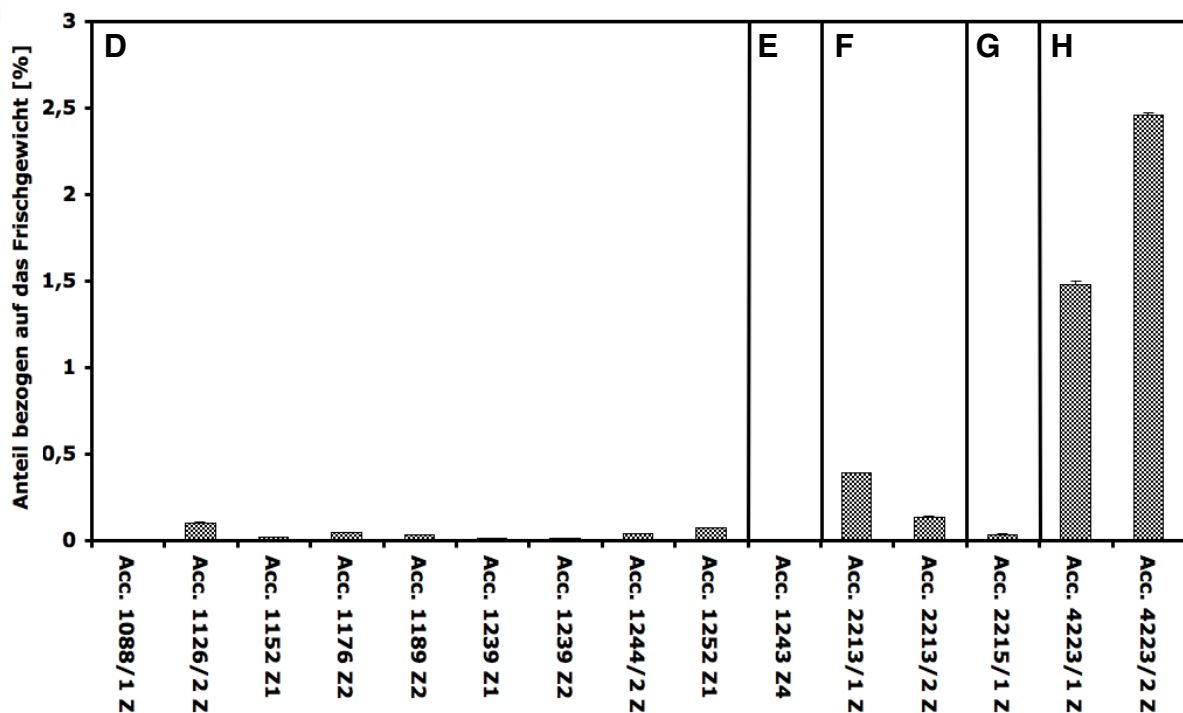


Abb. 4.27: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*: *Allium iranicum* (D), *Allium affine* (E), *Allium rotundum* (F), *Allium leucanthum* (G), *Allium filidens* (H)

Die Acc.No. 1081 ist erst vorläufig als *Allium atrovioaceum* eingeordnet worden. Das Vorhandensein von Methiin und Alliin unterstützt diese Einordnung. Ein weiteres, vor allem in *Melanocrommyum*-Arten, gefundenes Cysteinsulfoxid, das Marasmin, wurde ebenfalls in nur

einer Probe von *Allium dictyoprasum* (Acc.No. 1159) gefunden. Diese Acc.No. unterscheidet sich deutlich in den relativen Anteilen der Cysteinsulfoxide im Vergleich mit der weiteren Probe derselben Art, Acc.No. 1215.

Einen Unterschied innerhalb von Proben einer Art, der auf das Habitat der Pflanze zurückzuführen ist, erkennt man bei den Proben von *Allium iranicum*. Diese Zwiebeln hatten einen sehr geringen bis nicht messbaren Cysteinsulfoxidgehalt. Die Hauptkomponenten in den meisten Acc.No. von *Allium iranicum* waren Methiin und Isoalliin, in einem Fall das korrespondierende GPC (Acc.No. 1252) und in der Acc.No. 1126 auch das Propiin. Nur in einem Fall, der Acc.No. 1244, konnten sowohl Methiin, Alliin, Isoalliin und Propiin nachgewiesen werden. Zwischen der Probe Acc.No. 1244 und den weiteren Proben von *Allium iranicum* ist der Unterschied, dass Acc.No. 1244 auf 1740 m ü. NN gesammelt wurde, während die anderen Acc.No. alle in einer Höhe zwischen 2300 bis zu 2900 m ü. NN gesammelt worden sind. Das Auffinden von Alliin in der Acc.No. 1244 zeigt, dass der Stoffwechsel dieser Pflanze deutlich von dem der anderen Pflanzen abweicht. Alle Proben von *Allium iranicum* mit einer Acc.No. über 1176 sind erst vorläufig als *Allium iranicum* eingeordnet. Für eine abschließende Beurteilung der *Allium iranicum*-Proben muss die endgültige Einordnung der *Allium iranicum*-Proben abgewartet werden.

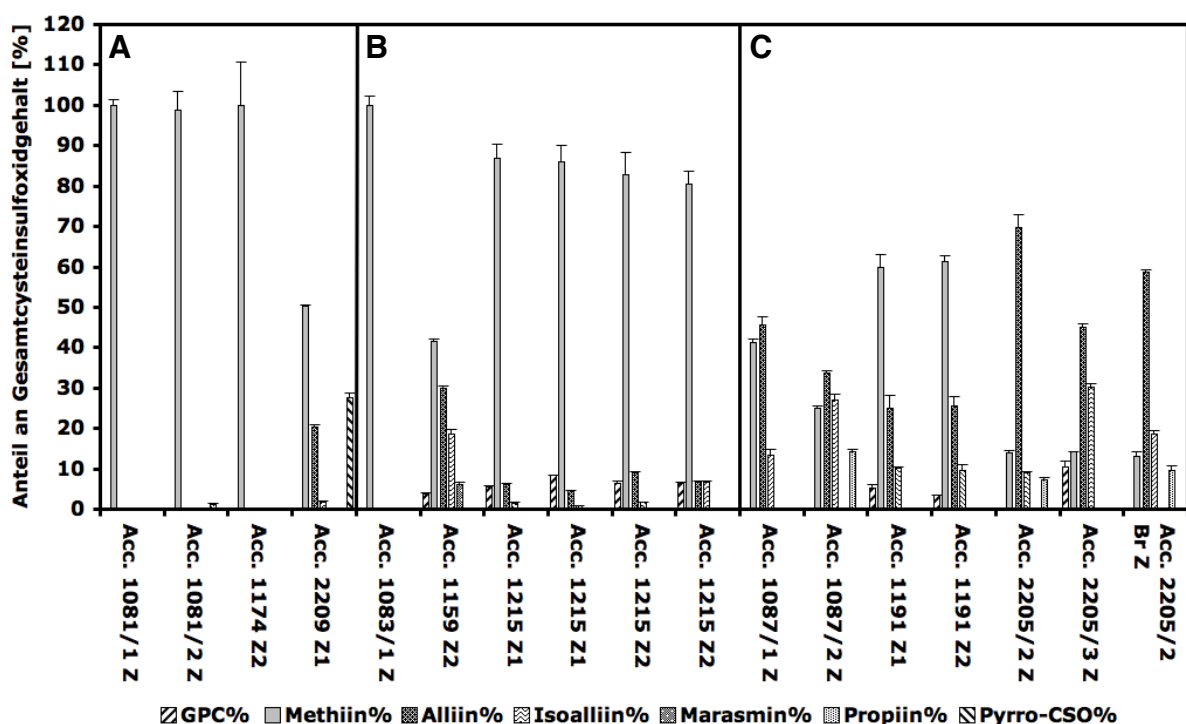


Abb. 4.28: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*: *Allium atroviolaceum* (A), *Allium dictyoprasum* (B), *Allium subvineale* (C)

#### 4. Diskussion

Von *Allium subvineale* wurde auch eine Brutzwiebel untersucht (Acc.No. 2205/2 Br). Diese unterschied sich in dem Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und den relativen Anteilen der Cysteinsulfoxide nicht von der eigentlichen Zwiebel (Acc.No. 2205/2 Z). In den Proben der Sektion *Allium* tritt das GPC deutlich unregelmäßiger auf als bei den Arten der Untergattung *Cepa*. Auch die weiteren Cysteinsulfoxide zeigen unterschiedliche Anteile in verschiedenen Proben. Während in den Proben der Acc.No. 1215 und der Acc.No. 4223 die Anteile der Cysteinsulfoxide nicht stark schwanken, erkennt man bei den beiden Proben von Acc.No. 2213 (*Allium rotundum*) sehr starke Schwankungen in den Anteilen der einzelnen Cysteinsulfoxide.

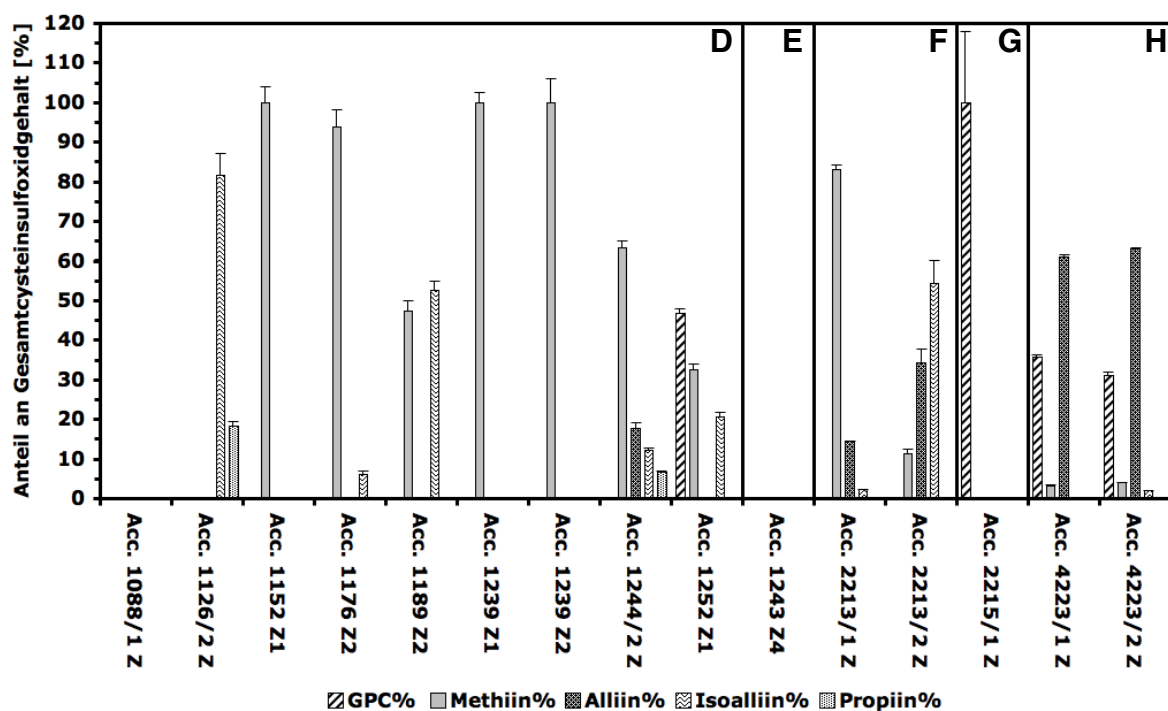


Abb. 4.29: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Allium*: *Allium iranicum* (D), *Allium affine* (E), *Allium rotundum* (F), *Allium leucanthum* (G), *Allium filidens* (H)



#### 4.3.3.2 Sektion *Avulsea*

Von der Sektion *Avulsea* wurden im Iran nur drei Acc.No. gesammelt. Diese zeigten niedrige Cysteinsulfoxidgehalte zwischen 0,025% und 0,30%. Das Hauptcysteinsulfoxid in allen Proben war das Methiin mit relativen Anteilen größer 70%. Das einzige weiter nachweisbare Cysteinsulfoxid in den Acc.No. 1067 und Acc.No. 1146 war das Isoalliin. Die Proben von Acc.No. 1067 auf der einen Seite und Acc.No. 1069 und Acc.No. 1146 auf der anderen Seite unterschieden sich im Vegetationszyklus.

Acc.No. 1067 wurde Anfang Juni 2005 gesammelt und hatte schon die Früchte ausgebildet. Die anderen beiden Acc.No. wurden Anfang März 2006 gesammelt, hatten beide noch immer das Hochblatt geschlossen und standen noch nicht in der Blüte.

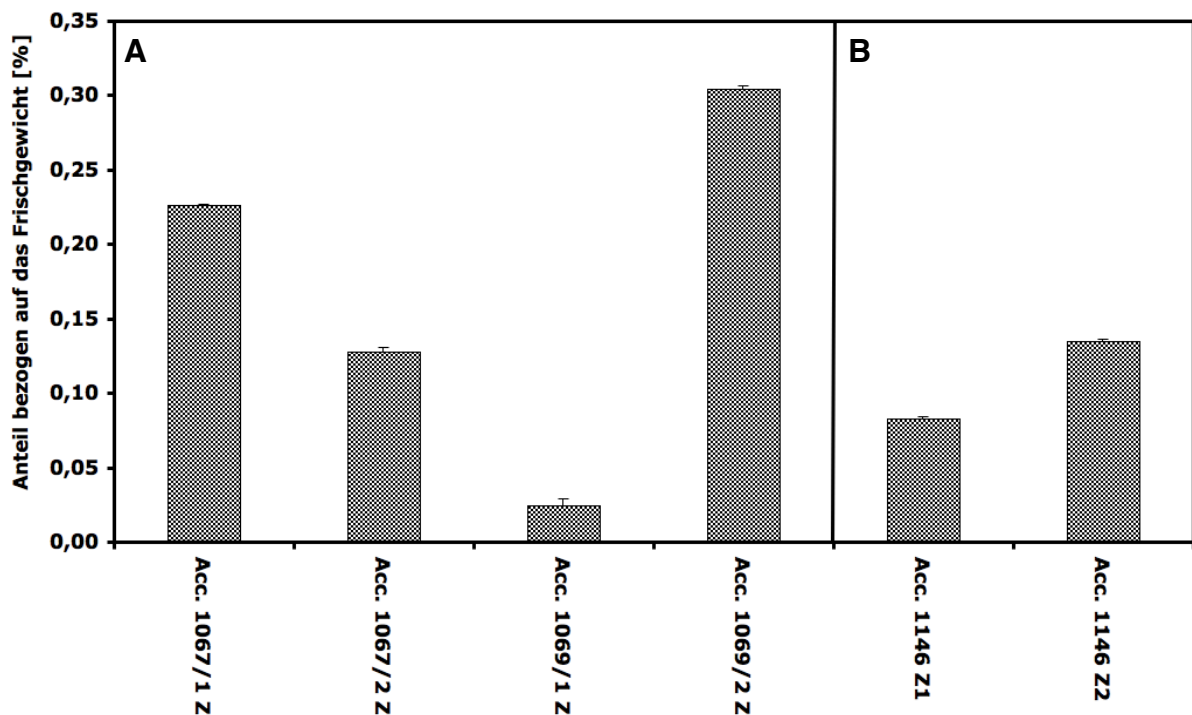


Abb. 4.30: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Avulsea*: *Allium rubellum* (A), *Allium rubellum* s.lat. (B)



#### 4. Diskussion

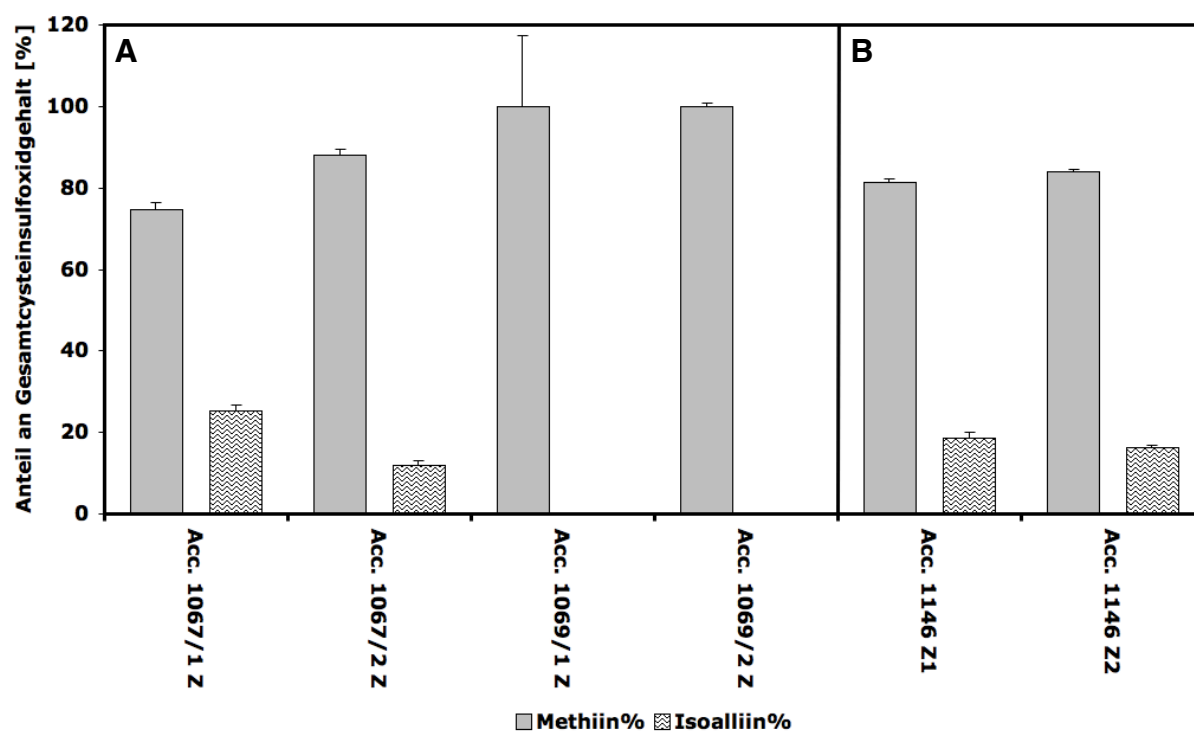


Abb. 4.31: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Avulsea*: *Allium rubellum* (A), *Allium rubellum* s.lat. (B)

#### 4.3.3.3 Sektion *Codonoprasum*

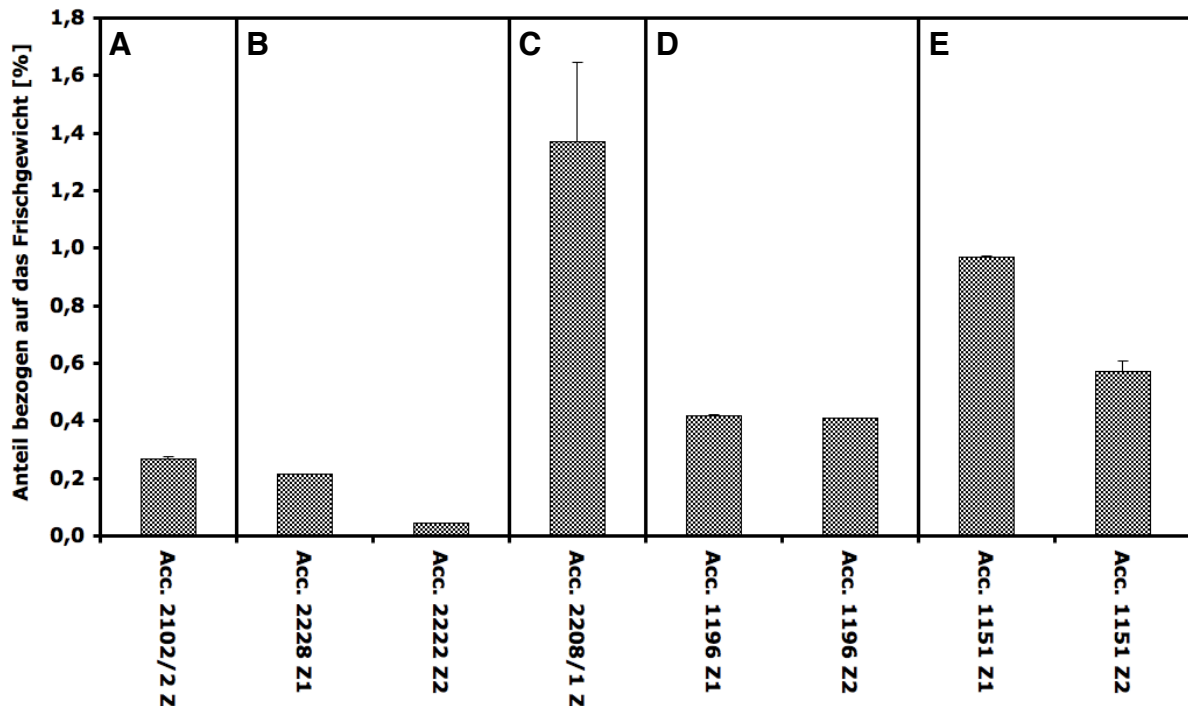


Abb. 4.32: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Codonoprasum*: *Allium karsianum* (A), *Allium rupestre* (B), *Allium flavum* (C), *Allium pseudoflavum* (D), *A. sp. Sect. Codonoprasum* (E)

Proben der Sektion *Codonoprasum* wurden im Iran und in Georgien gesammelt. Neben Proben von vier verschiedenen Arten wurde auch eine Acc.No. untersucht, die bisher nur vorläufig als der Sektion *Codonoprasum* zugehörig eingeordnet worden war. Die vorkommenden Cysteinsulfoxide sind in den verschiedenen Acc.No. unterschiedlich. Das Hauptcysteinsulfoxid in allen Arten ist das Methiin mit relativen Anteilen von über 70%. In der Acc.No. 2102 von *Allium karsianum* liegt es alleine vor. In der Probe Acc.No. 2228 Z1 von *Allium rupestre* wurde auch nur Methiin identifiziert. In der zweiten Acc.No. 2222 von *Allium rupestre* zeigt sich Isoalliin mit einem Anteil von 12,7%. Die Probe von *Allium pseudoflavum* Acc.No. 1196 enthielt in beiden vermessenen Proben Marasmin, das vor allem in *Melanocrommyum*-Arten vorkommt und nur in einer weiteren Probe von *Allium dictyoprasum* (Sektion *Allium*) in der Untergattung *Allium* nachgewiesen werden konnte. In der Acc.No. 1151, die vorläufig in die Sektion *Codonoprasum* eingeordnet wurde, liegt in beiden vermessenen Proben Isoalliin vor, allerdings nur in Anteilen von 0,6% (Z1) und 0,4% (Z2).

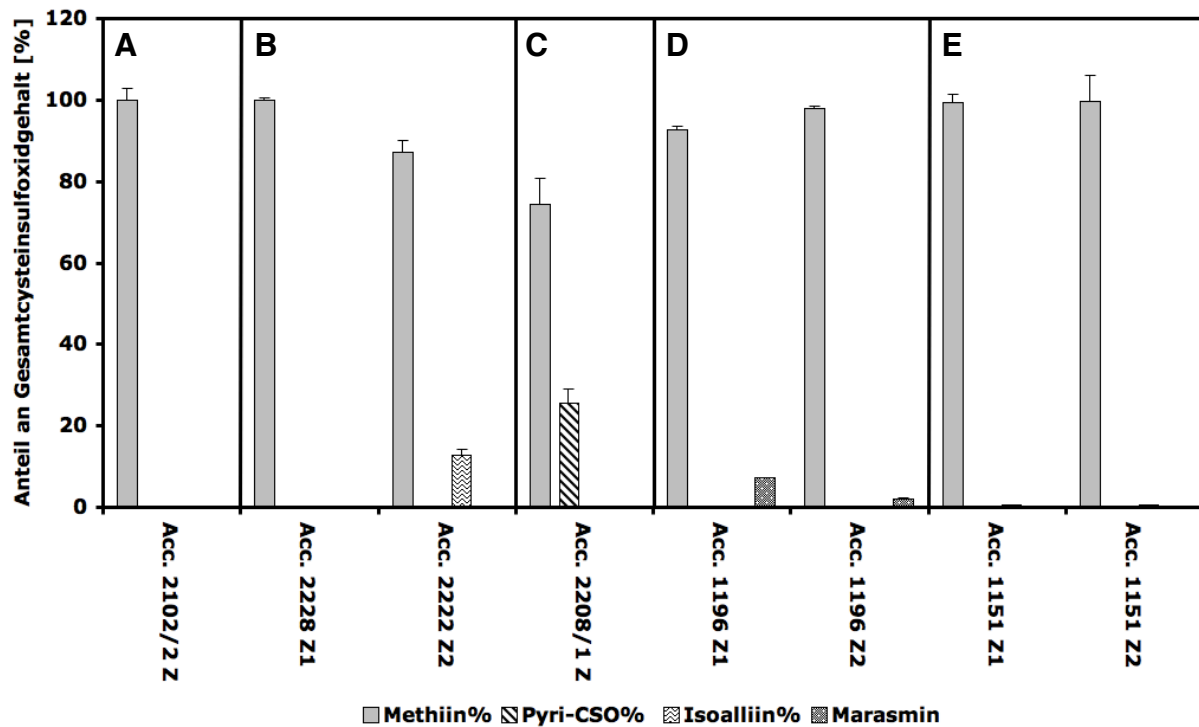


Abb. 4.33: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Codonoprasum*: *Allium karsianum* (A), *Allium rupestre* (B), *Allium flavum* (C), *Allium pseudoflavum* (D), *A. sp.* Sect. *Codonoprasum* (E)

In der Probe von *Allium flavum* wurde anstatt des Marasmins das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid nachgewiesen. Eine Verwechslung der Probe kann anhand der Nachverfolgbarkeit der Extraktions-, Derivatisierungs- und Messzeiten ausgeschlossen werden. Neben einer einzigen Probe aus der Sektion *Melanocrommyum* konnte dieses Cysteinsulfoxid vor allem in Arten der Sektion *Procellarium* nachgewiesen werden. Das es auch in einer Probe in der Untergattung *Allium* gefunden werden konnte, ist sehr interessant. Ob die Acc.No., die der Sektion *Codonoprasum* zugeordnet wurde, auch wirklich zu dieser Sektion gehört, kann man anhand des Cysteinsulfoxidprofils nicht klären. Der sehr hohe Anteil an Methiin in dieser Acc.No., der vergleichbar ist mit dem hohen Anteil in weiteren *Codonoprasum*-Arten, ist höchstens als Indiz zu werten, dass die taxonomische Einteilung korrekt ist. Nur die Acc.No. 1151 ist vorläufig eingeordnet. Alle weiteren Acc.No. wurden korrekt ihren Arten zugewiesen.

#### 4.3.3.4 Sektion *Mediasia*

Von der Sektion *Mediasia* wurde nur eine Acc.No. aus Usbekistan analysiert. Der Gesamtgehalt an Cysteinsulfoxiden lag bei den beiden Proben bei 0,68% (Z2) und 1,13% (Z1).

#### 4. Diskussion

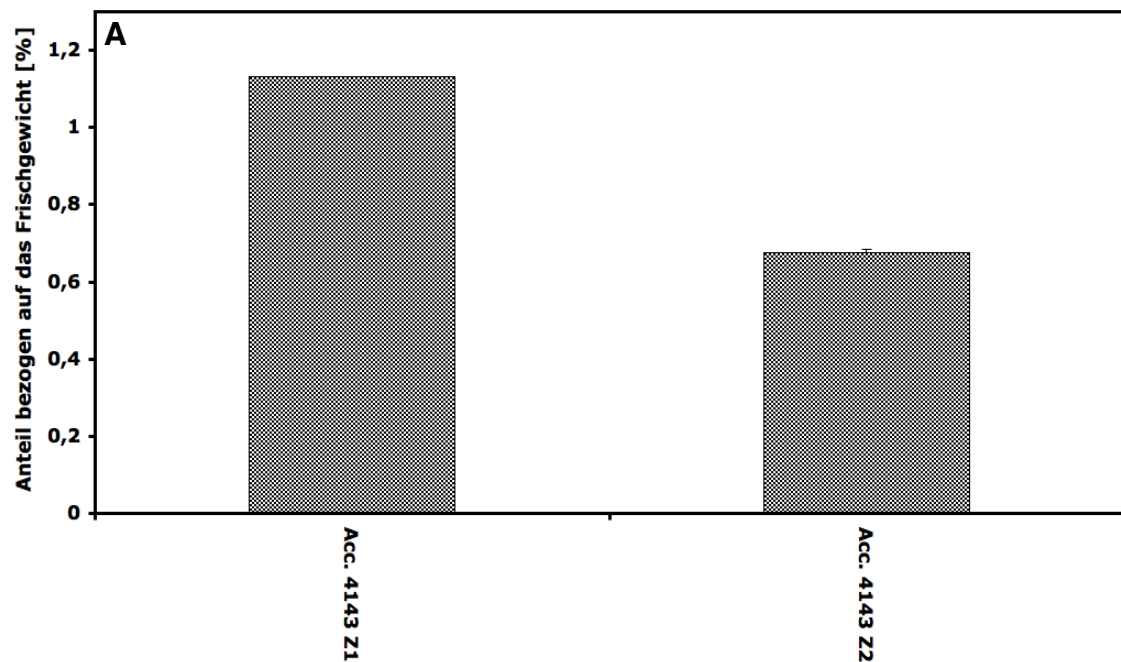


Abb. 4.34: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben von *Allium turkestanicum* (A); Sektion *Mediasia*

Der gleichfalls hohe Anteil an Alliin und Isoalliin in beiden Proben zeigt, dass diese Art sehr aromatische Zwiebeln besitzt. Die Zwiebeln wurden im März auf einer Höhe von 500 m ü. NN gesammelt, das Hochblatt war noch geschlossen.

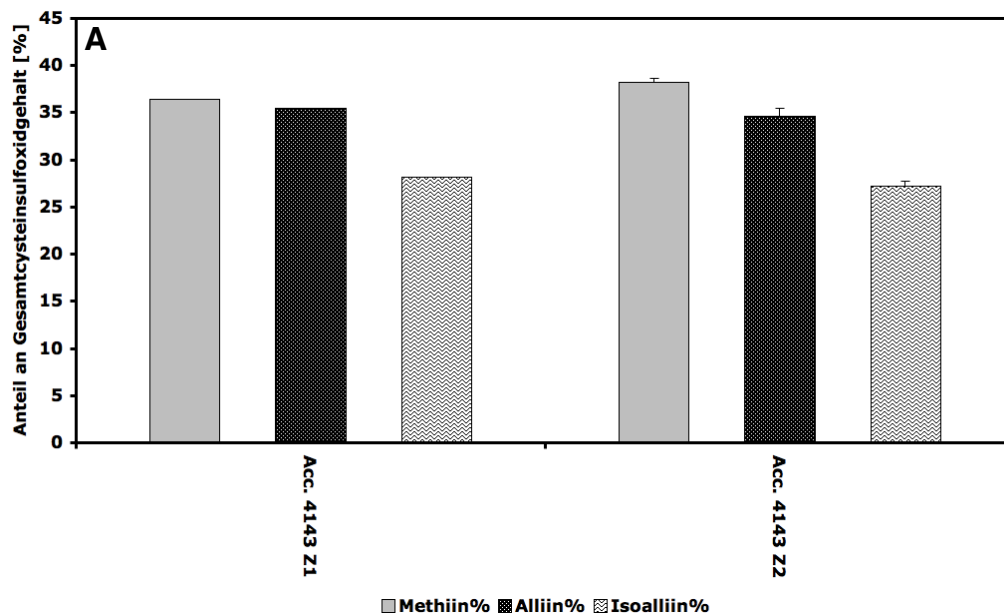


Abb. 4.35: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben von *Allium turkestanicum* (A); Sektion *Mediasia*

Die noch nicht beginnende Blüte könnte den hohen Anteil an Cysteinsulfoxiden in der Zwiebel bewirken. Hier wäre eine vergleichende Untersuchung von weiteren *Allium turkestanicum* Proben in verschiedenen Vegetationsstadien interessant.

##### **4.3.3.5 Fazit für die Untergattung *Allium***

Die Proben der Untergattung *Allium* zeigen große Differenzen. Zum Teil zeigen sie diese bereits innerhalb der einzelnen Sektionen. Für die Sektionen *Allium*, *Avulsea* und *Mediasia* kann man die Cysteinsulfoxide Methiin, Alliin und Isoalliin durchaus als Marker für Arten der Sektionen betrachten. Diese zeigen aber starke Schwankungen und sind nicht in jeder Art, bzw. Probe enthalten gewesen. Sehr von Interesse sind die Proben der Sektion *Codonoprasum*. Die Proben dieser Sektion zeigen sehr hohe Anteile Methiin und daneben verschiedene Cysteinsulfoxide. Z.B. zeigt die Probe von *Allium flavum* das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid, während eine Probe von *Allium rupestre* Isoalliin enthält. Diese Proben unterscheiden sich auch in der Aminosäurezusammensetzung (siehe **4.5.2**). Eine eingehendere Analyse von Arten der Sektion *Codonoprasum* wäre von Interesse.

### 4.3.4 Untergattung *Nectaroscordum*

#### 4.3.4.1 Sektion *Nectaroscordum*

Aus der Sektion *Nectaroscordum* wurden Proben von *Allium sicutum* und *Allium tripedale* auf ihren Cysteinsulfoxidgehalt und die relativen Anteile untersucht. Die Proben von *Allium sicutum* und die *Allium tripedale* Probe Tax 6082 wurden uns freundlicherweise von Dr. R. Fritsch aus der *Allium*-Kollektion in IPK Gatersleben zur Verfügung gestellt. Alle weiteren *Allium tripedale* Proben wurden im Iran gesammelt. Die *Allium tripedale* Probe Tax 6082 kommt ursprünglich aus Armenien und wurde in der *Allium*-Kollektion des IPK Gatersleben kultiviert.

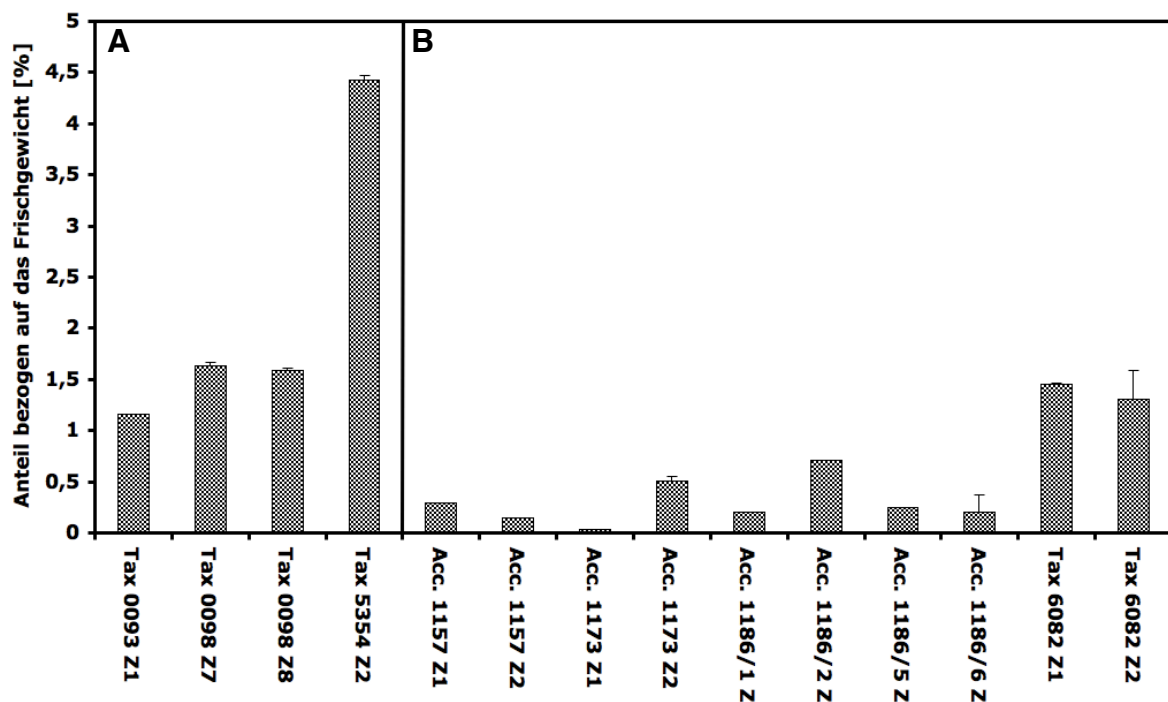


Abb. 4.36: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Nectaroscordum*: *Allium sicutum* (A), *Allium tripedale* (B)

In allen Proben, mit Ausnahme von Acc.No. 1173 Z1, findet sich das von Kubec et al. [2002c] beschriebene Butiin. Nur in Acc.No 1173 Z1 findet sich nur das Methiin als Cysteinsulfoxid. Dies kann durch Fehler in der Extrakterstellung oder während des Sammelns oder des Transportes verursacht worden sein. Dafür spricht, dass die zweite Probe von Acc.No. 1173 einen 10fach höheren Cysteinsulfoxidanteil hat und in dieser zweiten Probe weitere Cysteinsulfoxide zu finden sind.

Auch nicht auszuschließen ist, da exakt diese Acc.No. auch von einem Händler auf einem lokalen Markt im Iran erworben wurde, dass sich eine weitere Zwiebelart unter den Zwiebeln von *Allium tripedale* befand. Diese Probe wird für die weitere Diskussion vernachlässigt.

In allen Proben fand man das neu identifizierte Homoisoalliin; dieses war im Vergleich zu dem Butiin durchweg höher konzentriert. Diese Feststellung wirft die Frage auf, warum bis jetzt nur das Butiin identifiziert werden konnte. Das DGHIA ( $\gamma$ -Glutamyl-(1-Butenyl)-S-Cystein) wurde auch in den meisten der *Allium sicutum* und *Allium tripedale* Proben gefunden. Demgegenüber wurde nur in allen *Allium sicutum* Proben und der Tax 6082, *Allium tripedale* das  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin gefunden.

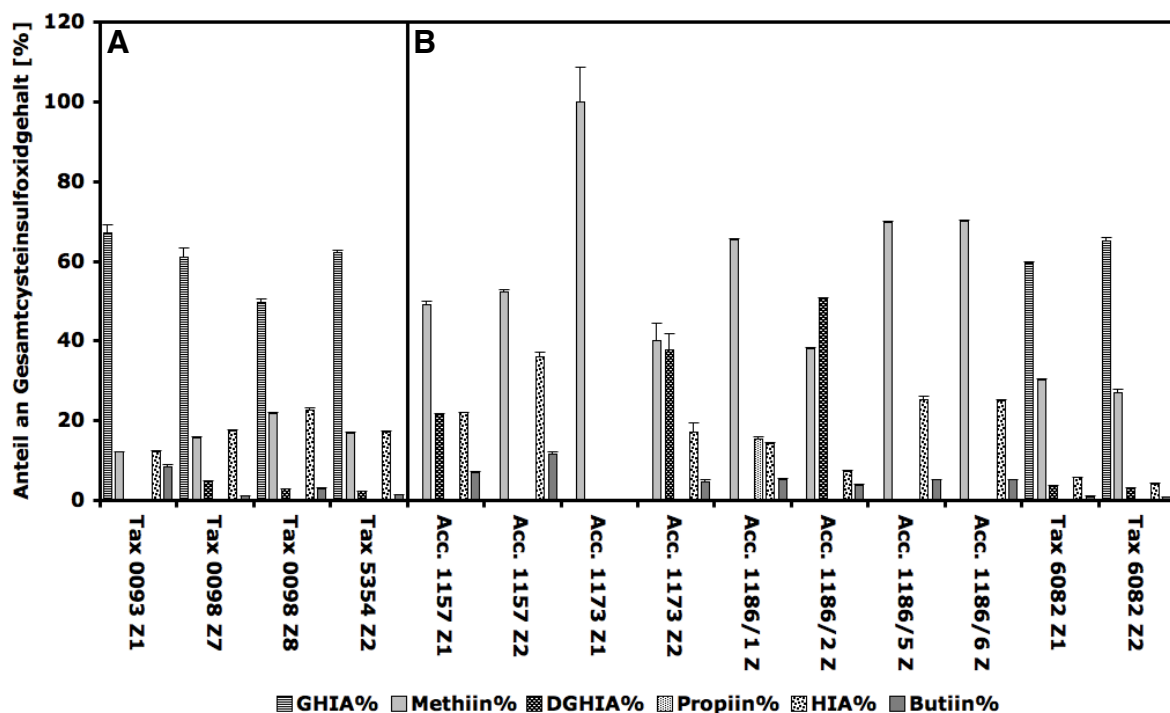


Abb. 4.37: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Nectaroscordum*: *Allium sicutum* (A), *Allium tripedale* (B)

Dies ist von Interesse, wenn man sich den vermuteten Biosyntheseweg von Cysteinsulfoxiden nach Lancaster et al. [1989b] vergegenwärtigt. Nach diesem Biosyntheseweg werden Cysteinsulfoxide ausgehend vom Glutathion gebildet. Eine genauere Diskussion zu diesem Weg findet man unter 4.8. Das DGHIA soll die Vorform von  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin sein. Darum ist es interessant, dass das DGHIA und das Homoisoalliin in vielen der *Allium tripedale*-Proben in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten, dagegen die Zwischenstufe der Biosynthese, das  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin, nicht nachgewiesen werden konnte. Das nur in der Tax 6082 das  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin gefunden werden konnte, könnte an dem unterschiedlichen Standort liegen.

Dafür würde sprechen, dass auch die *Allium siculum* Proben aus IPK Gatersleben das  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin in hohen Konzentrationen aufwiesen.

Genau so wahrscheinlich ist es aber, dass die Form von *Allium tripedale*, die in Armenien gesammelt wurde, eine andere Unterart ist. Dafür spricht die Beobachtung von Dr. R. Fritsch (E-Mail, Juli 2009), hiernach ist die Blütenfarbe des *Allium tripedale* aus Armenien eine andere als die des *Allium tripedale* im Iran. Um eine differenzierte Aussage zu treffen, müssten entweder weitere armenische *Allium tripedale*-Proben untersucht werden oder *Allium tripedale* Proben aus dem Iran in Gatersleben eingepflanzt werden und im selben Vegetationsstadium analysiert werden. In dem Vegetationsstadium unterscheiden sich die Proben von *Allium tripedale* ebenfalls. Während die Proben aus dem Iran vor der Blüte gesammelt worden sind, wurde Tax 6082 Ende Juni ausgegraben, nachdem die Blätter begonnen hatten sich einzuziehen. Möglicherweise bildet die Pflanze das GHIA schon im Voraus für den nächsten Vegetationszyklus.

Die Acc.No. 1157 und 1173 sind erst vorläufig als *Allium tripedale* Proben eingeordnet. Aufgrund des Vorhandenseins von  $\gamma$ -Glutamyl-Homoisoalliin und Homoisoalliin ist die vorläufige Zuordnung als korrekt anzusehen.

#### **4.3.4.2 Fazit für die Untergattung *Nectaroscordum***

Die beiden Arten aus der Untergattung *Nectaroscordum* zeigen deutliche Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede in den Cysteinsulfoxidkonzentrationen. Als chemotaxonomischer Marker für Arten der Untergattung *Nectaroscordum* können das Butiin, das Homoisoalliin und auch das DGHIA dienen. Dies ist wichtig, falls *Nectaroscordum*-Arten außerhalb der Blütezeit gesammelt werden. Während der Blüte sind sie sehr leicht anhand der herabhängenden Blüten zu erkennen, die sich stark von anderen *Allium*-Blüten unterscheiden. Die Eignung des GHIA als Marker hängt davon ab, ob die Schwankungen in den Anteilen des GHIA von den Arten bzw. Unterarten abhängen oder durch die unterschiedlichen Habitate bedingt sind. Die hohen Anteile des Homoisoalliins und dessen Ähnlichkeit zu Isoalliin machen die Arten von *Nectaroscordum* sehr interessant für die aktuelle *Allium*-Forschung [Kusterer und Keusgen 2010b, Kubec et al. 2010]. Es sind Isoalliin-ähnliche pharmakologische Wirkungen des Homoisoalliins und seiner Metabolite zu erwarten. Diese müssen aber noch in Untersuchungen verifiziert werden.



### 4.3.5 Untergattung *Reticulatobulbosa*

#### 4.3.5.1 Sektion *Campanulata*

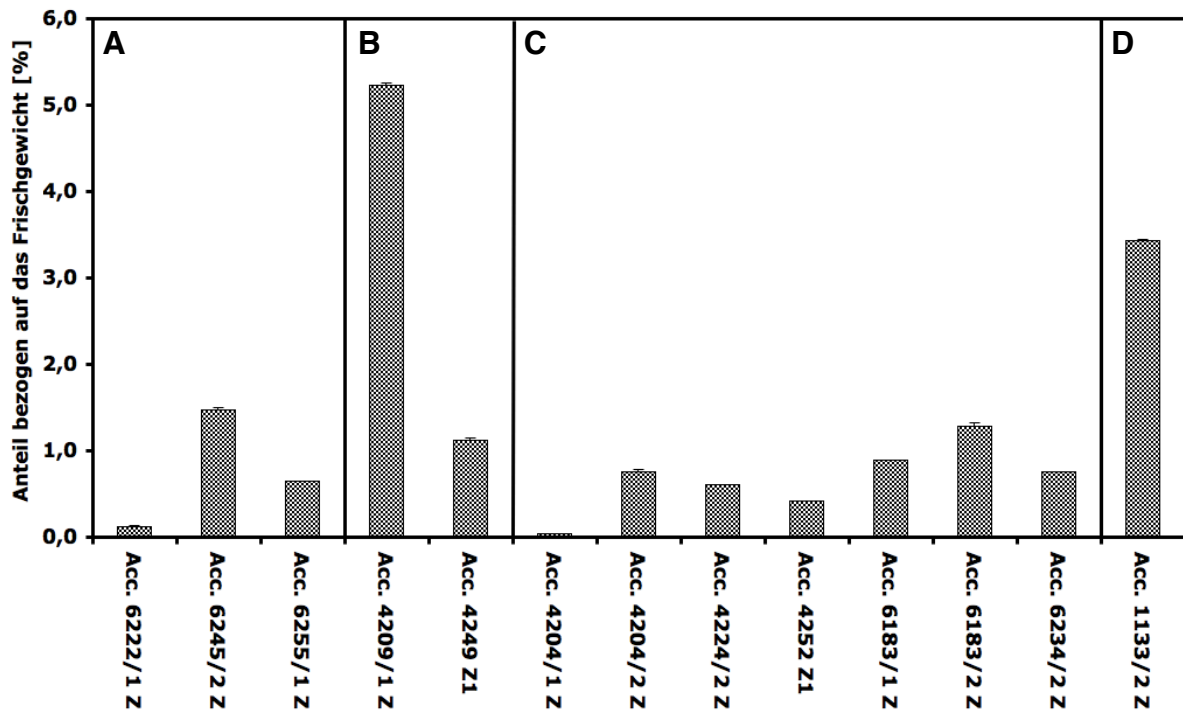


Abb. 4.38: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Campanulata*: *Allium barsczewski* (A), *Allium furkatii* (B), *Allium jodanthum* (C), *Allium xiphopetalum* (D)

Proben dieser Sektion wurden im Iran, Uzbekistan und Tadschikistan gesammelt. Die Gesamtcysteinsulfoxidgehalte variieren stark in den Proben der Arten der Sektion *Campanulata*. Sie schwanken zwischen 0,04% bis hin zu einem Anteil von 5,23% an der Extrakteinwaage. Die Proben von *Allium jodanthum* aus Uzbekistan zeigen Unterschiede in den Anteilen der Cysteinsulfoxide. Acc.No. 4204 enthält überwiegend Methiin und geringe Anteile von Isoalliin (/2 Z). Die Acc.No. 4224 und Acc.No. 4252 enthalten dagegen auch Alliin, Propiin und GPC. Gründe für diese Unterschiede können die Exposition zur Sonne und die unterschiedliche Höhe sein, in der die Pflanzen gesammelt worden sind. Während Acc.No. 4204 auf 1600 m ü. NN an einem nördlich exponierten Hang unter Büschen wuchs, wuchsen die beiden anderen Pflanzen auf Höhen um 1100 m ü. NN auf südöstlich exponierten Geröllhängen. Während die Acc.No. 4204 und Acc.No. 4224 Anfang Mai 2005 gesammelt worden sind, wurde die Acc.No. 4252 Anfang Juni 2006 gesammelt.

Acc.No. 4252 befand sich allerdings ebenso wie Acc.No. 4204 noch nicht in der Blütephase, während Acc.No. 4224 sich bereits im Beginn der Blüte befand. Dadurch ist das Habitat der Pflanzen offenbar ausschlaggebender für diese *Allium*-Pflanzen als der Vegetationszyklus.

In den weiteren Arten der Sektion *Campanulata* dominierte das Methiin. In mehreren Proben fanden sich noch Alliin, Isoalliin und in geringeren Mengen das Marasmin. Die beiden Proben von *Allium furkatii* zeigen ein unterschiedliches Cysteinsulfoxidprofil und einen unterschiedlichen Gesamtcysteinsulfoxidgehalt.

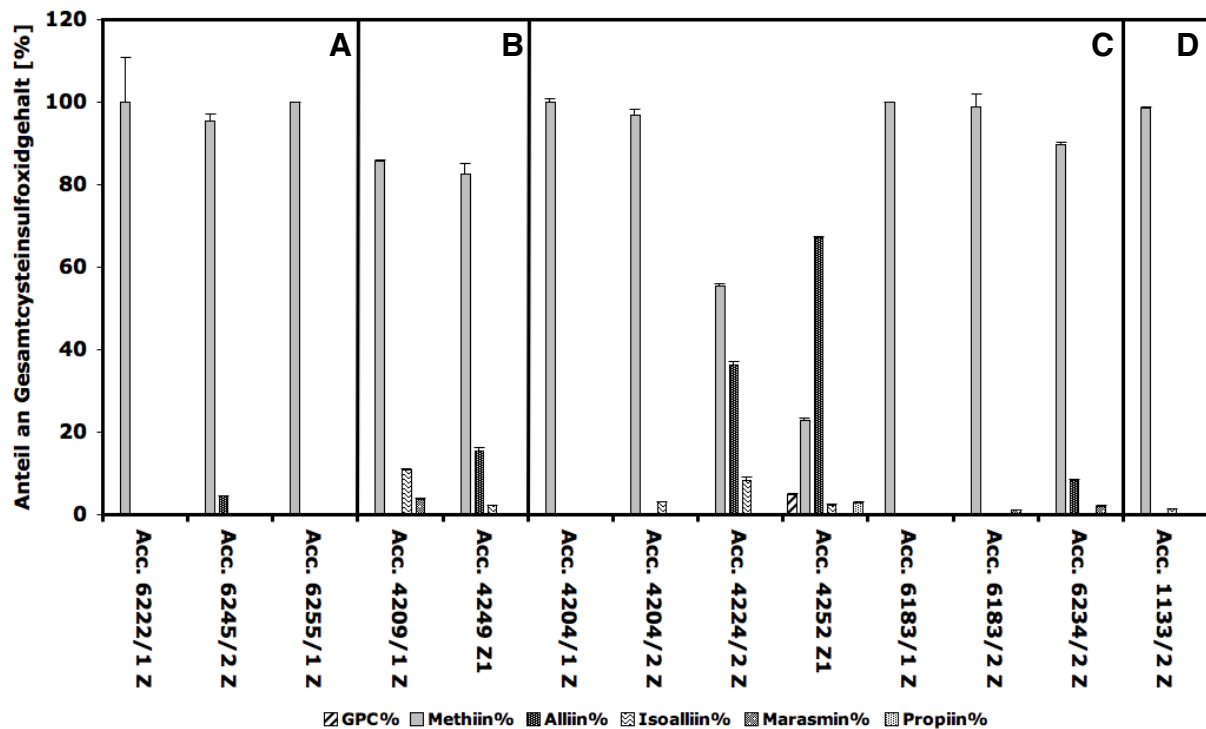


Abb. 4.39: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Campanulata*: *Allium barszczewski* (A), *Allium furkatii* (B), *Allium jodanthum* (C), *Allium xiphopetalum* (D)

Dies könnte aufgrund des unterschiedlichen Zeitpunktes der Sammlung erklärt werden. Während die Acc.No. 4209 Anfang Mai gesammelt worden war, wobei das Hochblatt noch geschlossen war, wurde die Acc.No. 4249 im Juni gesammelt und hatte bereits grüne Früchte gebildet. Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in der Probe Acc.No. 4209/1 Z war um das 5fache höher als bei der Probe Acc.No. 4249 Z1. Es scheint, dass der Gehalt an Cysteinsulfoxiden vor der Blüte höher ist und nach der Blüte sich auch andere Cysteinsulfoxide in der Zwiebel befinden. Dafür spricht das Auftreten von Alliin. Eine Analyse von weiteren *Allium furkatii*-Proben erscheint sinnvoll.

#### 4.3.5.2 Sektion *Scabriscapa*

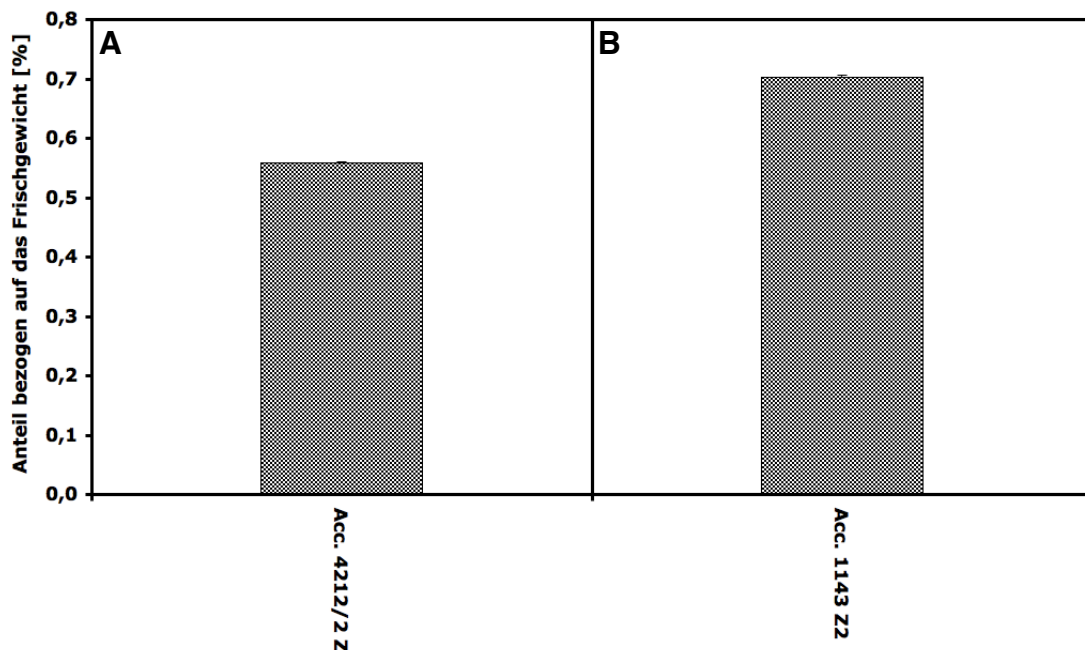


Abb. 4.40: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Scabriscapa*: *Allium eriocoleum* (A), *Allium scarbriscapum* (B)

Aus der Sektion *Scabriscapa* wurden Proben von zwei Arten gesammelt. *Allium eriocoleum* wurde in Uzbekistan gesammelt, während *Allium scarbriscapum* im Iran gesammelt wurde. Beide Proben wurden Anfang Mai (Acc.No. 4212, 2005; Acc.No. 1143, 2007) gesammelt und standen noch nicht in Blüte. Der Gesamtcysteinsulfoxidgehalt und die Hauptcysteinsulfoxide beider Proben sind nahezu gleich. Das Hauptcysteinsulfoxid ist das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid mit Anteilen über 88%. Derart hohe S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxidanteile sind ansonsten nur in Proben aus der Untergattung *Melanocrommyum* gefunden worden, in solchen Konzentrationen aber auch nur in zwei *Melanocrommyum*-Arten (*Allium rosenorum*, *Allium maclearii*). In den weiteren vorhandenen Cysteinsulfoxiden zeigen sich Unterschiede in den beiden Proben. Beide enthalten neben dem S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid noch das Methiin. Daneben hat Acc.No. 4212 geringe Anteile von Marasmin, während Acc.No. 1143 Anteile von Propiin und Homoisoalliin besitzt.

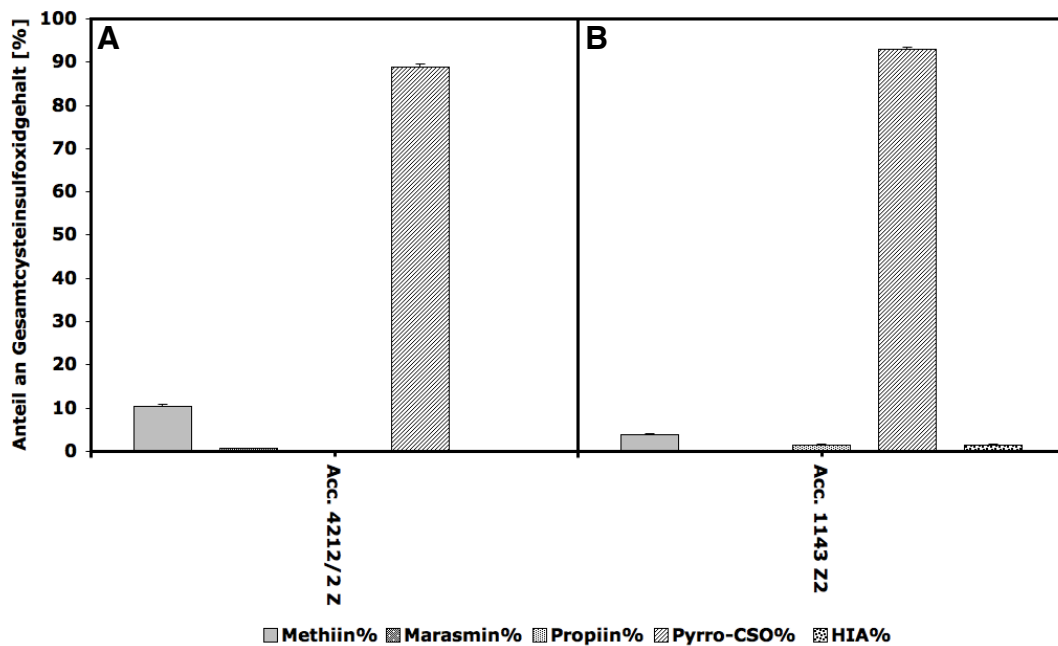


Abb. 4.41: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten: *Allium eriocoleum* (A), *Allium scarbriscapum* (B)

#### 4.3.5.3 Fazit für die Untergattung *Reticulatobulbosa*

Es wurden im Vergleich zu den anderen Untergattungen nur wenige Proben von einzelnen Arten untersucht. Es zeigt sich aber in dem Vergleich der beiden untersuchten Sektionen ein Trend. Die Proben der Sektion *Campanulata* sind, mit den Vorkommen von Alliin, Isoalliin und GPC, vergleichbar mit Proben aus der Untergattung *Allium*, während die Proben der Sektion *Scabriscapa* mit den sehr hohen Anteilen an S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid eher mit Proben der Untergattung *Melanocrommyum* vergleichbar sind. Die Untergattung als solche stellt sich anhand der untersuchten Cysteinsulfoxidgehalte als sehr inhomogen dar.

### 4.3.6 Untergattung *Polyprason*

#### 4.3.6.1 Sektion *Falcatifolia*

Die Proben der Sektion *Falcatifolia* wurden in Tadschikistan gesammelt. Die Proben zeigen einen stark variierenden Gesamtcysteinsulfoxidgehalt. Acc.No. 6161 wurde nahe der usbekischen Grenze gesammelt, während die weiteren Proben in Zentraltadschikistan gesammelt worden sind.

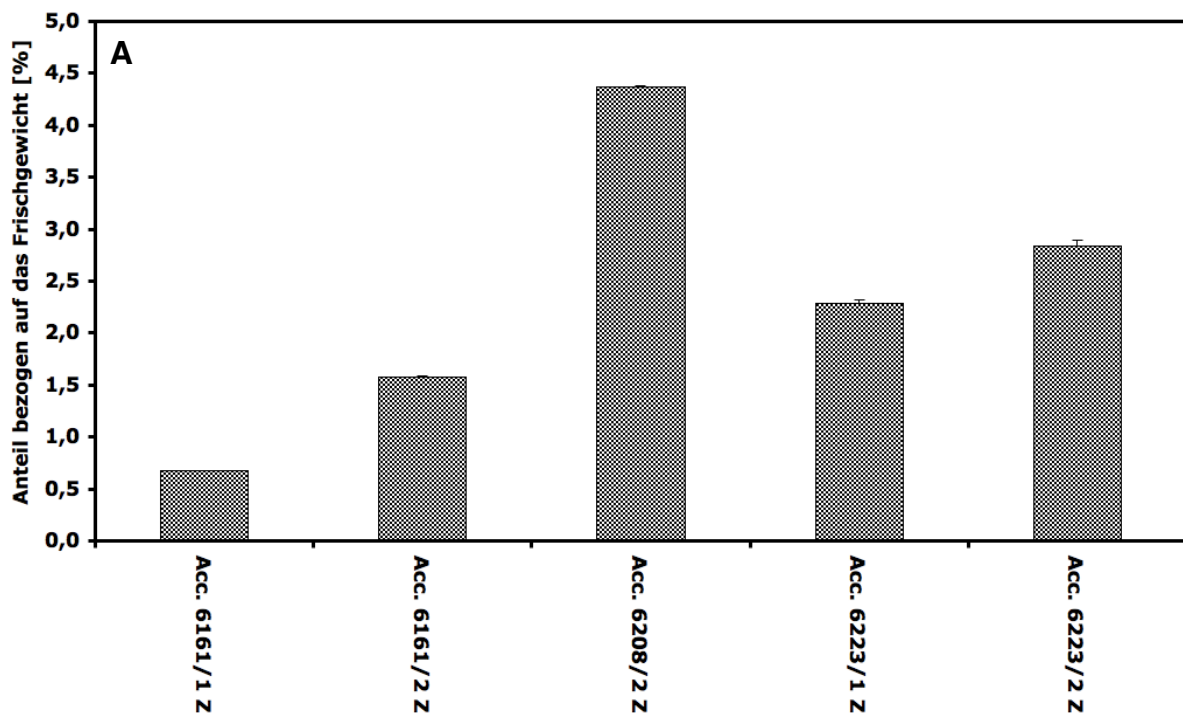


Abb. 4.42: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Falcatifolia*: *Allium carolinianum* (A)

Es scheinen sich Unterarten von *Allium carolinianum* gebildet zu haben. Dies erkennt man an den deutlichen Unterschieden in der Cysteinsulfoxidzusammensetzung. In den Proben der Acc.No. 6161 dominieren Methiin und Alliin. Außerdem sind noch Spuren von GPC zu finden. Demgegenüber stehen die Proben von Acc.No. 6208 und Acc.No. 6223. In diesen sind hauptsächlich Methiin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid enthalten. Daneben war in der Probe von Acc.No. 6208 außerdem noch Isoalliin enthalten, während in einer der Proben von Acc.No. 6223 noch Anteile von Marasmin zu finden waren.

#### 4. Diskussion

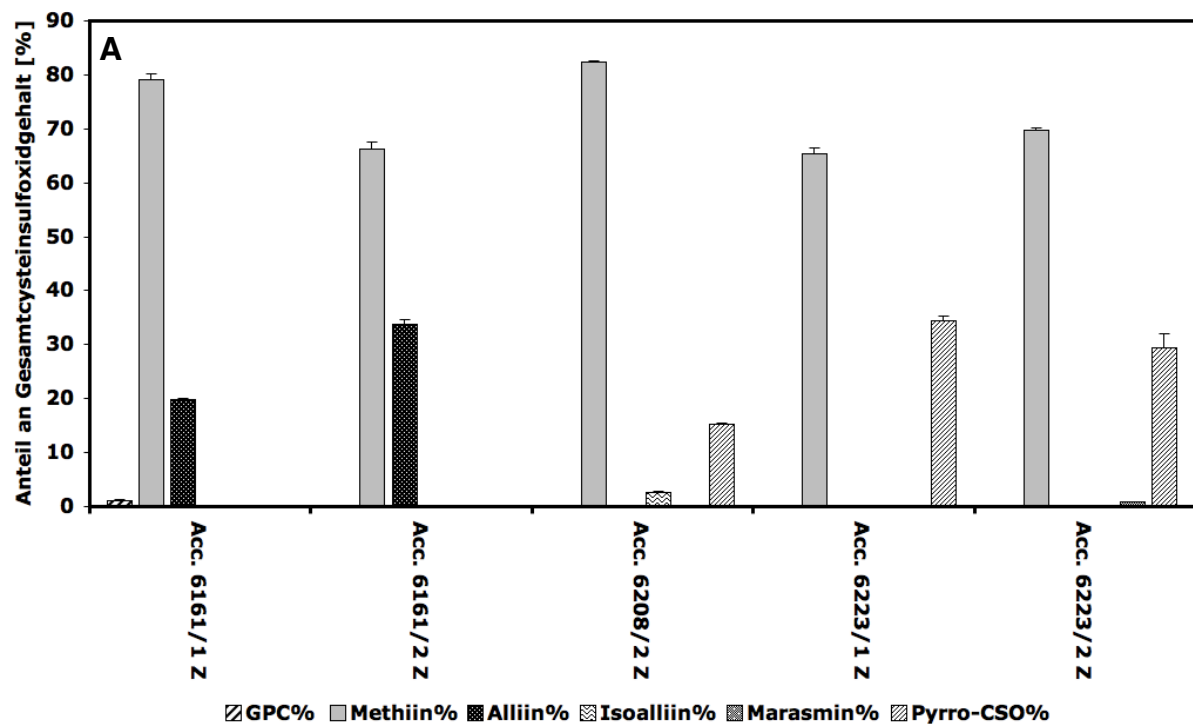


Abb. 4.43: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Falcatifolia*: *Allium carolinianum* (A)

#### 4.3.6.2 Sektion Oreiprason

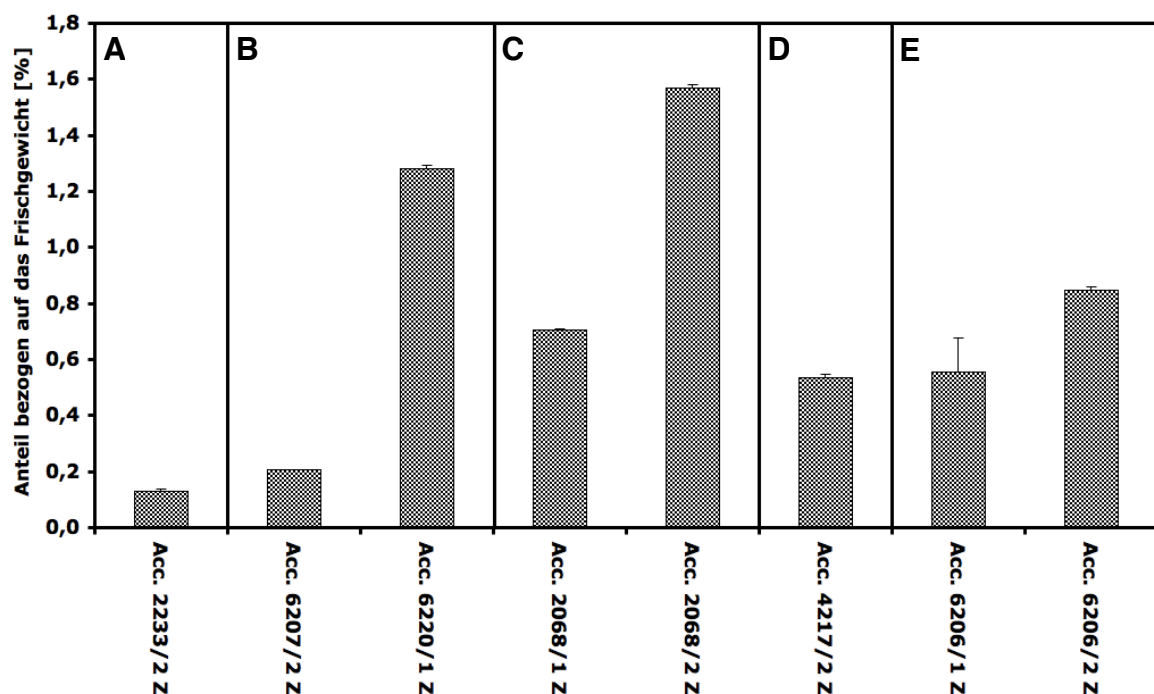


Abb. 4.44: Gesamtcysteinsulfoxidgehalt in Proben folgender Arten der Sektion *Oreiprason*: *Allium globosum* (A), *Allium oreotadzhikorum* (B), *Allium saxatile* (C), *Allium talassicum* (D), *Allium vallivanchens* (E)

Die Proben der Sektion *Oreiprason* wurden in Georgien, Uzbekistan und Tadschikistan gesammelt. Die Proben der einzelnen Arten aus Georgien und Uzbekistan zeigen Übereinstimmungen in den enthaltenen Cysteinsulfoxiden. So finden sich in allen Proben Methiin, Alliin und Isoalliin. In den Proben von *Allium saxatile* und *Allium talassicum* dominiert das Methiin den Cysteinsulfoxidgehalt. In beiden Proben von *Allium vallivanchens* ist dagegen das Isoalliin das häufigste Cysteinsulfoxid. Dagegen ist in der Probe von *Allium globosum* das Alliin am stärksten vertreten. Die beiden Proben der Art *Allium oerotadzhikorum* (Acc.No. 6207, Acc.No. 6220) zeigen deutliche Unterschiede. Beide Acc.No. enthalten Methiin, Alliin und Marasmin in verschiedenen Konzentrationen. Acc.No. 6207 wuchs auf über 3000 m ü. NN auf Glimmerschiefer, während Acc. 6220 zwischen 2500-2900 m ü.N.N zwischen Felsen auf Lehmboden wuchs. Die Unterschiede in den Gesamtcysteinsulfoxidgehalten und den relativen Anteilen von Methiin und Alliin in diesen beiden Proben von *Allium oerotadzhikorum* lassen sich prinzipiell mit dem unterschiedlichen Habitat erklären. Weitere Proben wären sinnvoll.

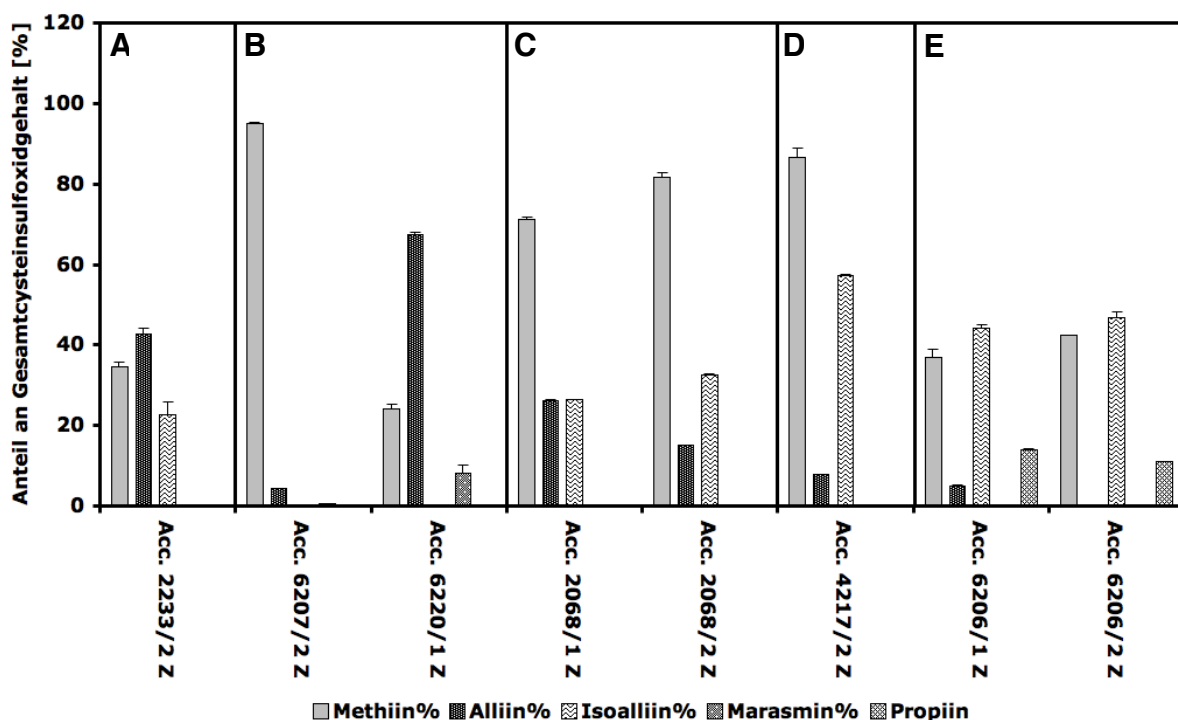


Abb. 4.45: relative Anteile der Cysteinsulfoxide in Proben folgender Arten der Sektion *Oreiprason*: *Allium globosum* (A), *Allium oreotadzhikorum* (B), *Allium saxatile* (C), *Allium talassicum* (D), *Allium vallivanchens* (E)

##### **4.3.6.3 Fazit für die Untergattung *Polyprason***

Die Proben der Sektionen unterscheiden sich stark voneinander, sowohl bezüglich der enthaltenen Cysteinsulfoxide als auch deren relativen Anteils. Im Gegensatz zur Untergattung *Reticulobulbosa*, in der die Arten der beiden untersuchten Sektionen untereinander noch vergleichbar waren, zeigen sich in der Untergattung *Polyprason* bereits starke Unterschiede in der Cysteinsulfoxidzusammensetzung innerhalb der Sektionen. Es zeigen sich deutliche Hinweise auf Artaufspaltung in den Proben von *Allium carolinianum* aufgrund von zwei weit voneinander liegenden Habitaten. Eine erneute taxonomische und genetische Analyse von *Allium carolinianum*-Proben aus diesen beiden Gebieten könnte dies bestätigen.

##### **4.3.7 Gesamtfazit für die Analyse der Cysteinsulfoxidgehalte der untersuchten Untergattungen**

Die Proben der verschiedenen Arten der einzelnen Untergattungen zeigen deutliche Schwankungen in den Gehalten und der Zusammensetzung der Cysteinsulfoxide. Gemeinsamkeiten aller Proben der Untergattungen sind das ubiquitäre Vorkommen des Cysteinsulfoxides Methiin. Nach Friesen et al. [2006] kann man die *Allium*-Untergattungen in drei evolutionäre Linien aufspalten. *Nectaroscordum* zählt zur ersten Linie und *Melanocrommyum* zählt zur zweiten Linie. Die Untergattungen *Polyprason*, *Reticulobulbosa*, *Allium* und *Cepa* zählen zur dritten und jüngsten Linie. Die Cysteinsulfoxidverteilung in den verschiedenen Arten lässt sich anhand dieses „Stammbaums“ diskutieren. In Proben der Untergattung *Nectaroscordum* wurden neben dem Butiin, dem Homoisoalliin, dem Methiin und dem Propiin nur die Glutamyl-Sulfoxide des Homoisoalliins detektiert. In den *Melanocrommyum*-Proben wurden überwiegend Methiin, das Marasmin, das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid und das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid gefunden. Auch das Propiin wurde teilweise gefunden. In den Untergattungen der dritten Linie findet man dann die höchste Vielfalt an Cysteinsulfoxiden. Dominierend sind in diesen Untergattungen das Methiin, Alliin, Isoalliin und Propiin. Daneben sind aber in einer Vielzahl von Proben weitere Cysteinsulfoxide zu finden. Das Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid sind in Sektionen der Untergattungen *Polyprason* und *Reticulobulbosa* noch sehr häufig zu finden. Dies zeigt, dass diese Cysteinsulfoxide für diese Sektionen und Arten typisch sind. Daneben finden sich aber auch vereinzelt das Homoisoalliin oder das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid.



Wenn man eine enzymatische Beteiligung an der Synthese der Vorstufen dieser Cysteinsulfoxide voraussetzt, kann durch eine differente Expression von Enzymen die Bildung von Cysteinsulfoxiden, wie dem Homoisoalliin oder dem S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid ablaufen. Die Nicotinsäure als potentielle Vorstufe des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid (siehe 4.8) kommt in jeder lebenden Zelle vor. Ohne eine enzymatische Beteiligung an der Bildung der Vorstufen müsste das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid in fast allen *Allium*-Arten vorkommen.

Manche Arten der dritten Evolutionslinie produzieren das Marasmin und scheinen damit diese Fähigkeit von den „älteren“ Arten übernommen zu haben. Eine Konservierung des genetischen Codes, der Informationen für die Bildung des Homoisoalliins oder des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid enthält, ist zumindest wahrscheinlich. Die Verteilung der Proben in der dritten Evolutionslinie, die entweder das Homoisoalliin oder das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid enthalten, folgen keinem erkennbaren Muster. Weder Jahreszeit oder Habitat scheinen direkte Auswirkungen zu haben. Eine zufällige Aktivierung der Enzymsysteme durch unbekannte äußere Faktoren ist am wahrscheinlichsten.

#### **4.4 Weitere Pflanzenteile der verschiedenen Untergattungen**

Es gab sowohl Blüten, getrocknete Blüten (über zwei Wochen zusätzlich im Exsikkator getrocknet), Blätter, Stängel und Rhizome. Die verschiedenen Pflanzenteile in den Untergattungen zeigten die typischen Cysteinsulfoxide, die auch in den Zwiebelproben der Untergattungen gefunden worden waren. Diese waren aber nicht in jeder Probe zu finden. So gab es Blatt- oder Blütenproben, in denen nur Methiin enthalten war, obwohl in den Zwiebelproben weitere Cysteinsulfoxide auftraten. Zum Beispiel wurden in der Zwiebelprobe von Acc.No. 1206, *Allium elburzense*, Untergattung *Melanocrommyum*, neben Methiin auch Marasmin und das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid nachgewiesen. In der Blütenprobe wurde das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid nicht gefunden und das Marasmin hatte einen deutlich niedrigeren relativen Anteil. In der zusätzlich getrockneten Blütenprobe fanden sich keine Cysteinsulfoxide mehr. In Proben von Acc.No. 1194/1, *Allium haemanthoides*, Untergattung *Melanocrommyum*, zeigte sich ein gegenteiliges Bild. Hier enthielten die Blütenproben nur Methiin, während in der zusätzlich getrockneten Blütenprobe auch das Marasmin identifiziert werden konnte, sogar mit einem Anteil von ca. 44%. In der Zwiebelprobe dieser Acc.No. war außerdem das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid enthalten. Diese zwei Beispiele zeigen, dass es große, indifferente Schwankungen zwischen den einzelnen Pflanzenteilproben gibt. Darum werden nur einige grundlegend erkennbare Trends und aufgetretene Besonderheiten diskutiert.

Das am häufigsten in Blüten- und Blätterproben aufgetretene Cysteinsulfoxid war das Methiin. Pflanzenteilproben der Untergattung *Melanocrommyum* enthielten teilweise außerdem die für die Untergattung typischen Cysteinsulfoxide Marasmin und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid. In einer Blütenprobe der Untergattung *Allium* wurden die typischen Cysteinsulfoxide Alliin und Isoalliin gefunden. Eine Blattprobe von *Allium tripedale* aus der Untergattung *Nectaroscordum* zeigte das Homoisalliin und das Butiin. Die zu erwartenden GHIA und DGHIA waren in dieser Blätterprobe nicht nachzuweisen.

Die Blütenproben von Acc.No. 1205, *Allium xiphopetalum*, Untergattung *Reticulobulbosa* enthielten die für die Sektion *Campanulata* typischen Cysteinsulfoxide Methiin, Alliin und Isoalliin. Hier ist interessant, dass die untersuchte Zwiebelprobe von *Allium xiphopetalum*, die eine andere Acc.No. aus dem Iran war, nur Isoalliin neben Methiin enthielt und kein Alliin. Ein untersuchtes Rhizom von Acc.No. 1143, *Allium scarbriscopum* Untergattung *Reticulobulbosa* enthielt dagegen Methiin, Spuren von Isoalliin und vor allem das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid mit 96,5% relativen Anteil. Dies steht im Einklang mit der Zwiebelprobe von *Allium scarbriscopum*, die eine sehr identische Zusammensetzung besaß. Eine Blattprobe von Acc.No. 6223, *Allium carolinianum*, Untergattung *Polyprason* enthielt die, auch in den Zwiebelproben von Acc.No. 6223 gefundenen, Cysteinsulfoxide Methiin (55% relativer Anteil) und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid (45% relativer Anteil). Dass in der Blattprobe ebenfalls dieses Cysteinsulfoxidprofil nachgewiesen werden konnte, unterstützt die These der Unterartenaufspaltung, die schon zuvor diskutiert worden ist.

Von einer *Melanocrommyum*-Art und zwei *Allium*-Arten wurden Stängelproben analysiert. In diesen konnten keine Cysteinsulfoxide und auch nur in sehr geringem Maße Aminosäuren detektiert werden. Die Cysteinsulfoxide konzentrieren sich nach den vorliegenden Ergebnissen in den Zwiebeln, Blättern und Blüten.

## 4.5 Konzentrationen des L-Arginins

### 4.5.1 Konzentration des L-Arginins in verschiedenen Untergattungen

Arginin ist für den Metabolismus von vielen Organismen wichtig. Durch den hohen Anteil an Stickstoff im Molekül ist es eine wichtige Komponente für die Stickstoffspeicherung von Pflanzen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es einen signifikanten Unterschied in den Arginingehalten der drei Untergattungen *Melanocrommyum*, *Allium* und *Cepa* gibt. In *Melanocrommyum*-Proben war Arginin nur mit 5,3%, bezogen auf die Gesamtmenge quantifizierbarer Aminosäuren, enthalten. In den anderen Untergattungen war es mit einem relativen Anteil von 35,1% (*Cepa*) und 37,4% (*Allium*) enthalten. Von den weiteren untersuchten Untergattungen waren nicht genügend Proben analysiert worden um eine Aussage zu treffen.

Die Proben von den untersuchten Untergattungen wurden alle über den gesamten Vegetationszyklus gesammelt und auch in allen Habitaten, in denen Proben gesammelt worden sind. Darum ist dieser große Unterschied nicht durch unterschiedliche Umweltfaktoren oder Vegetationsstadien zu erklären.

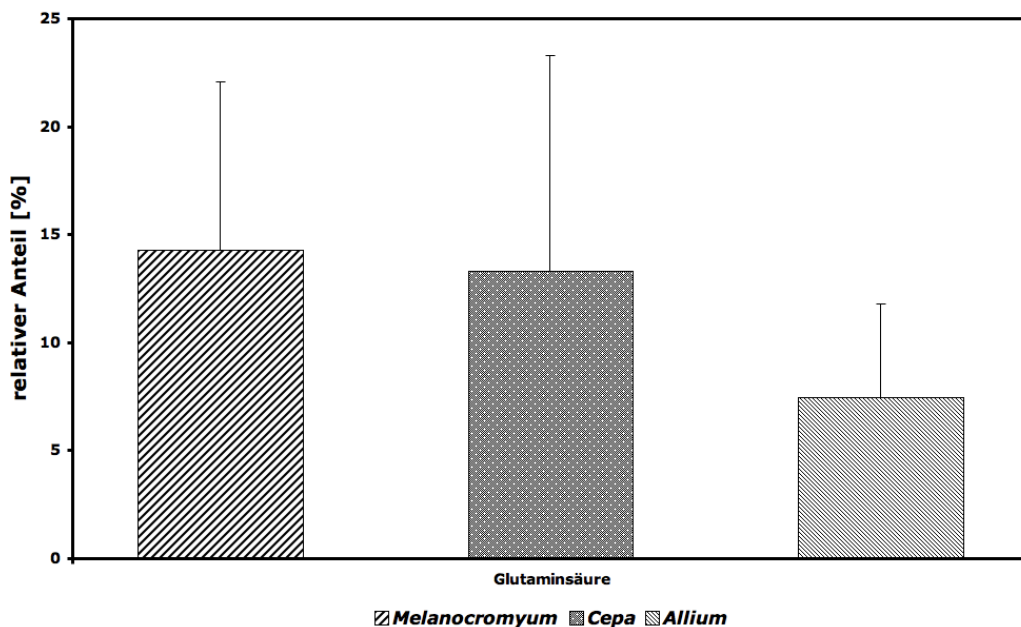


Abb. 4.46: relative Anteile der Glutaminsäure in Proben von *Melanocrommyum*, *Cepa* und *Allium*

#### 4. Diskussion

Ein weiterer Grund könnte eine modifizierte Argininsynthese sein. Arginin wird aus der Glutaminsäure über mehrere Zwischenstufen synthetisiert. (siehe 1.4). Ein höherer Anteil der Glutaminsäure könnte ein Anzeichen für eine „gestörte“ Arginin-Synthese sein. Die vergleichende Betrachtung des Glutaminsäuregehaltes wurde nach dem Schema, das bei Arginin angewendet worden ist, durchgeführt. In den Proben der Untergattung *Melanocrommyum* war die Glutaminsäure mit  $14,3\% \pm 7,8\%$  ( $n=80$ ) relativen Anteil enthalten. In den Proben der Untergattung *Cepa* war es mit  $13,3\% \pm 10,0\%$  ( $n=46$ ) enthalten, während es in den Proben der Untergattung *Allium* mit nur  $7,5\% \pm 4,3\%$  ( $n=58$ ) enthalten war.

Zur Klärung der Signifikanz dieser Differenz in den Gehalten wurde ein t-Test für zwei unabhängige Stichproben durchgeführt und jeweils zwei der Glutaminsäuregehalte miteinander verglichen.

Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von  $p < 0,05$  kommt man zu folgenden Ergebnissen:

Vergleich	Freiheitsgrade	Tab-t für $p < 0,05$	berechneter t-Wert	Signifikanz
<i>Melanocrommyum</i> / <i>Cepa</i>	124	1,980	0,619	-
<i>Melanocrommyum</i> / <i>Allium</i>	136	1,978	6,029	+
<i>Cepa</i> / <i>Allium</i>	102	1,984	4,008	+

Tab. 4.2: Test auf signifikanten Unterschied in den Glutaminsäuregehalten der verschiedenen Untergattungen

Der Unterschied in den Glutaminsäuregehalten der *Allium*-Proben im Vergleich zu den Proben aus den beiden anderen Untergattungen ist signifikant. Der Unterschied in den Glutaminsäuregehalten zwischen *Melanocrommyum*- und *Cepa*-Proben ist nicht signifikant.

Die Unterschiede in den Anteilen der Glutaminsäure sind nicht stark genug, um eine veränderte Argininsynthese in den *Melanocrommyum*-Proben zu verifizieren, da sich ein signifikanter Unterschied nur zwischen *Melanocrommyum*- und *Cepa*-Proben ergibt.

Weitere Anhaltspunkte für diese Frage könnten die Gehalte an Citrullin und Ornithin sein. Diese sind beide nicht proteinogene Aminosäuren, die z.B. im Harnstoffzyklus zu finden sind.

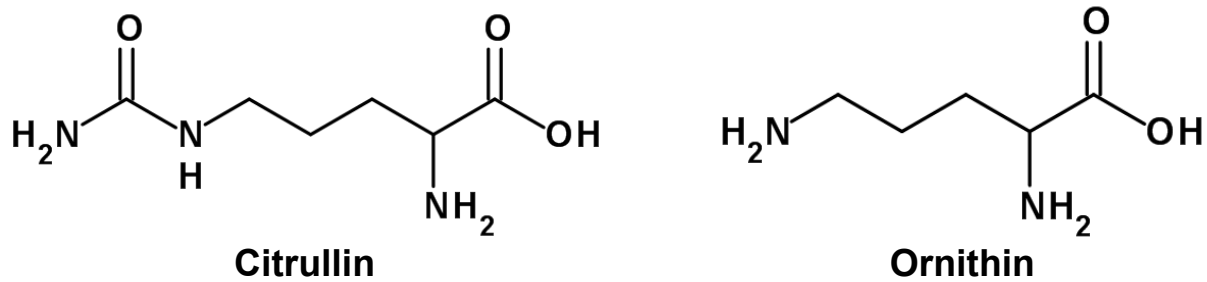


Abb. 4.47: Strukturformeln von Citrullin und Ornithin

Eine Derivatisierung mit OPA-Reagens ist möglich und darum auch ein gesondertes Screening nach diesen beiden Substanzen. Eine erneute Sichtung der erhobenen HPLC und HPLC-MS Daten und Tests mit Standards der beiden Substanzen erscheinen sinnvoll.

Theoretisch könnten *Melanocrommyum*-Arten auch einen weiteren Weg gefunden haben Stickstoff zu speichern. Die in den Arten in hohen Konzentrationen gefundenen S-(2-Pyridyl)- und S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxide erscheinen nicht dafür geeignet. Sie dienen höchstwahrscheinlich dem Schutz der Pflanze und sind darum nicht als Speicherformen für Stickstoff geeignet.

#### 4.5.2 Konzentration des Arginins in verschiedenen Sektionen der Untergattung *Allium*

Ein weiterer interessanter Punkt, der den relativen Anteil an Arginin betrifft, ist ein unterschiedlicher relativer Anteil an Arginin in verschiedenen Sektionen der Untergattung *Allium*. Zu diesem Zweck wurden die relativen Anteile an Arginin am GQA in den Proben der Sektionen *Allium*, *Avulsea* und *Codonoprasum* miteinander verglichen.

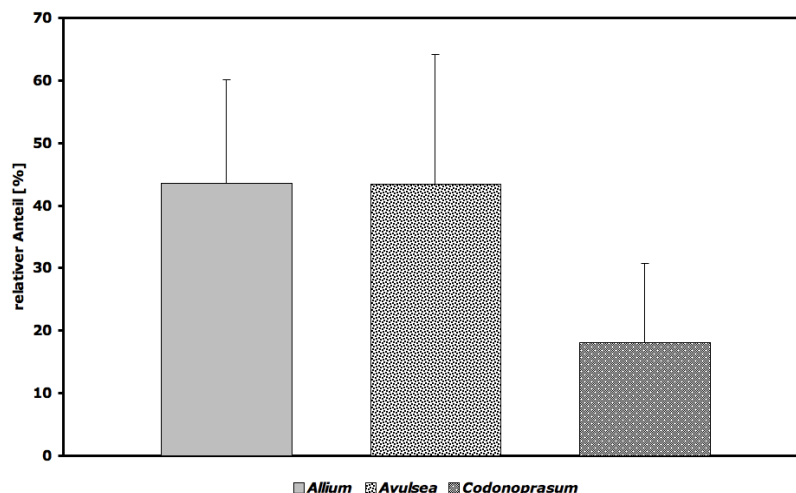


Abb. 4.48: relative Anteile von Arginin in Proben der *Allium*-Sektionen *Allium*, *Avulsea* und *Codonoprasum*

#### 4. Diskussion

<b>Sektion</b>	<b>relativer Anteil Arginin [%]</b>	<b>SD [%]</b>	<b>n</b>
<i>Allium</i>	43,52	16,61	37
<i>Avulsea</i>	43,49	20,62	6
<i>Codonoprasum</i>	18,12	12,58	10

Tab. 4.3: relative Anteile von Arginin in verschiedenen Sektionen der Untergattung *Allium*

<b>Vergleich</b>	<b>Freiheitsgrade</b>	<b>Tab-t für <math>p &lt; 0,05</math></b>	<b>berechneter t-Wert</b>	<b>Signifikanz</b>
<i>Allium/ Avulsea</i>	41	2,020	0,004	-
<i>Allium/ Codonoprasum</i>	45	2,014	4,486	+
<i>Avulsea/ Codonoprasum</i>	14	2,145	3,085	+

Tab. 4.4: Test auf signifikanten Unterschied in den Arginingehalten der verschiedenen *Allium*-Sektionen

Innerhalb der Untergattung *Allium* gibt es auch starke Schwankungen in dem Arginingehalt. Diese zeigen einen verminderten relativen Anteil an Arginin in *Codonoprasum*-Proben, im Vergleich zu den anderen Sektionen *Allium* und *Avulsea*. Dieser Unterschied im Arginingehalt ist nach dem t-Test für zwei unabhängige Stichproben mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von  $p < 0,05$  signifikant. Dies ist sehr von Interesse, da die Proben der Untergattung *Codonoprasum* hoch variable Cysteinsulfoxidzusammensetzungen zeigten. Bei den Proben dieser Untergattung erkennt man, dass es sinnvoll ist, sowohl die Aminosäure- als auch die Cysteinsulfoxidgehalte zu bestimmen.

#### 4.6 $^{13}\text{C}$ -Verschiebung bei dem OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid

Die chemische Verschiebung des **C3** vom OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid war in den NMR-Messungen im Vergleich zu anderen Kohlenstoffen an Position **3** von anderen Cysteinsulfoxiden (siehe 3.1.1.2) deutlich ins Hochfeld verschoben. Es musste geklärt werden, woran dies liegen könnte, da es sich auch um einen Messfehler handeln könnte.

Während in anderen OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxiden das **C3** chemische Verschiebungen um die 55 ppm zeigte, zeigte es beim OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid aus *Allium stipitatum* eine geringere Verschiebung von nur 35,5 ppm. Eine geringere Entschirmung des Kohlenstoffs muss demnach für diese Substanz vorliegen. Die unmittelbare Umgebung des **C3** ist bei den untersuchten Substanzen identisch (Sulfoxidgruppe, Aminosäuregruppe). Eine Änderung der Konfiguration des Sulfoxides bewirkt auch keine Änderung der Verschiebung. Dies beweist die chemische Verschiebung des **C3** des OPA- $\gamma$ -Glutamyl-Marasmins aus *Marasmius alliaceus* von ebenfalls 55,5 ppm, obwohl es die unterschiedliche Konfiguration aufweist. Mit der Software Moe (Version 2009.10) wurden für das Molekül des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid Kraftfeldberechnungen durchgeführt.

Hierdurch kann man Energieminima für verschiedene Konformere berechnen. Wenn man von einer freien Drehbarkeit um **C3** ausgeht, ergaben sich drei verschiedene Konformere. Diese wurden mit der Bildbearbeitungssoftware Pymol (Version 1.1b4pre) dargestellt.

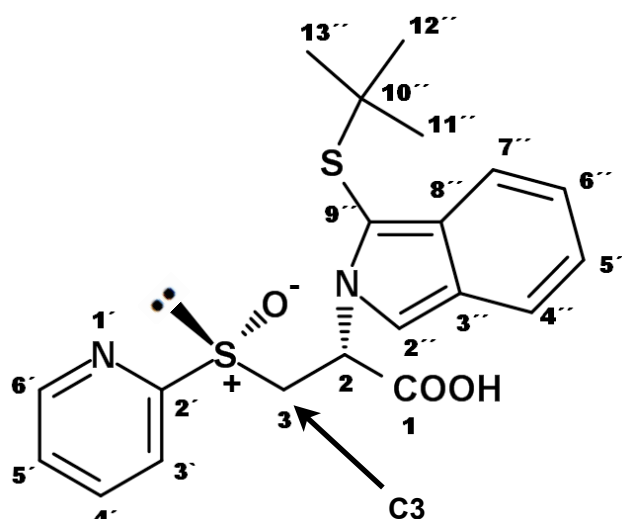


Abb. 4.49: Struktur des OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides

Eine von diesen drei Konformeren war eine gestreckte Struktur (**A**), eine weitere war eine Struktur (**B**), bei der die Bindung von **C3** umgeklappt war, und die Ringe verdreht zueinander standen. Bei der dritten Struktur standen die Ringe weitgehend deckungsgleich übereinander. Durch die sich überlagernde Stellung der Ringe könnte es zu einer Abschwächung des abschirmenden Effektes der Nachbargruppen des C3 kommen. Da die weiteren isolierten Substanzen keine zwei Heterozyklen besitzen kann dieser Effekt bei ihnen nicht auftreten.

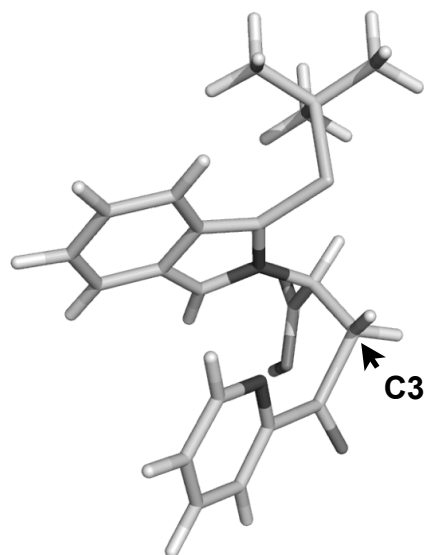
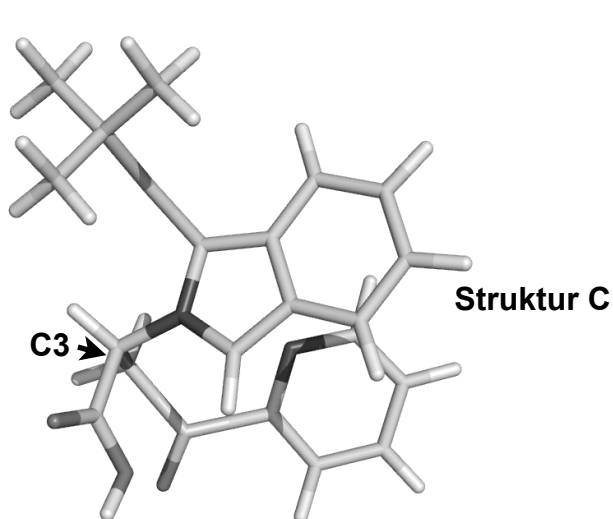
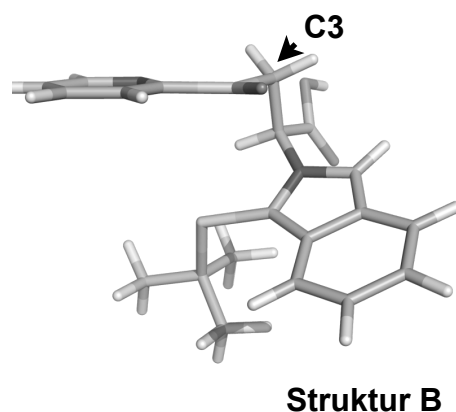
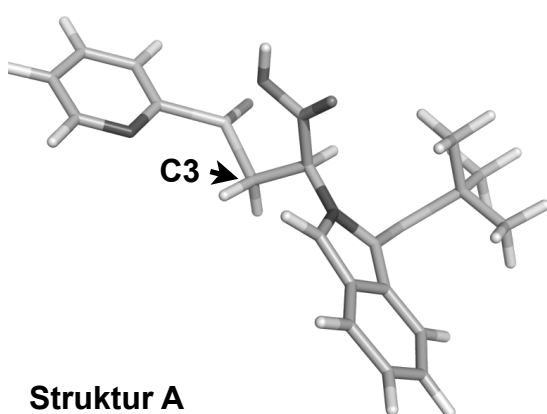


Abb. 4.50: 3D-Strukturen der möglichen Konformere vom OPA-derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid



### 4.7 Disulfoxide als primäre Metabolite aus dem S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid

Nach O'Donnell et al. [2009] waren die Metabolite, die aus dem S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid entstanden, N-Oxide. Eine Unterscheidung von N-Oxid-Pyridin und Pyridyl-Sulfoxid voneinander ist sehr schwierig.

Vergleicht man die NMR-Ergebnisse von O'Donnell und unsere NMR-Ergebnisse z.B. für das 2,2'-Dithio-Bis-pyridin-N-oxid und unser korrespondierendes 2,2'-(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin, das auch als Disulfoxid beschrieben werden kann, miteinander, fallen deutliche Unterschiede auf. O'Donnell beruft sich auf die NMR-Ergebnisse von Nicholas et al. [2000]. In dieser Arbeit wurden Pyridin-N-Oxide in *Basidiomyceten* aus *Cortinarius*-Arten isoliert.

	<i>Nicholas [2000]</i>		<i>Kusterer [2010a]</i>	
<i>Nr.</i>	<i>chem. Versch. in D<sub>2</sub>O [ppm]</i>		<i>chem. Versch. in Methanol D<sub>4</sub>[ppm]</i>	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
2, 2'	-	150,5	-	153,3
3, 3'	7,56	124,6	7,70	129,2
4, 4'	7,46	133,6	7,54	123,5
5, 5'	7,29	125,7	7,40	122,3
6, 6'	8,24	141,1	8,41	139,1

Tab. 4.5: chemische Verschiebungen innerhalb des Pyridinringes beim N-Oxid (Nicholas) und 2,2'-(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin (Kusterer)

	<i>Kusterer [2010a]</i>	
<i>Nr.</i>	<i>chem. Versch. in Acetonitril D<sub>3</sub>[ppm]</i>	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
2'	-	151,7
3'	7,43	126,8
4'	7,29	122,7
5'	7,07	121,0
6'	8,13	138,7

Tab. 4.6: chemische Verschiebungen innerhalb des Pyridinringes des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides (Kusterer)

Die Übereinstimmungen in den <sup>13</sup>C-NMR Verschiebungen von dem 2,2'-(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin und dem Cysteinsulfoxid belegen die Disulfoxidgrundstruktur. Insbesondere die hohe Diskrepanz in der chemischen Verschiebung des **C4** (133,6 ppm, Nicholas; 123,5, Kusterer) weisen auf die Oxidierung des Stickstoffs beim N-Oxid hin. Des Weiteren findet sich in unserem FT-IR Spektrum eine Valenzschwingung bei 3187 cm<sup>-1</sup>. Diese Schwingung kommt von einer N-H-Bindung. Im Falle eines N-Oxid wäre diese nicht zu sehen.

Substanzen die analog zu unserem 2,2'(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin auch in weiteren *Allium*-Arten vorkommen, sind in der Literatur bereits beschrieben [Block 1992]. Dort sind sie aber nur als kurzlebige Zwischenprodukte in der Synthese der Bisulfine beschrieben. In den Aromakomponentenauszügen war dieses 2,2'(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin mit einem relativen Anteil von 24,4% vertreten (bezogen auf die UV<sub>254nm</sub> AUC aller isolierter Aromakomponenten). Das 2,2'(1,2-Dioxidodisulfan-1,2-diyl)dipyridin aus *Allium stipitatum* scheint deutlich stabiler zu sein als die beschriebenen analogen Substanzen aus anderen Zwiebelarten [Block 1992].

#### 4.8 Biogeneseweg des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides aus *Allium stipitatum*

Die Biogenese von Cysteinsulfoxiden wurde von Lancaster et al. [1989b] analysiert. In dieser Arbeit wurde Sulfat verwendet, das radioaktiv markierten Schwefel enthielt. Lancaster et al. [1989b] konnten zeigen, dass der Biosyntheseweg der Cysteinsulfoxide über mehrere Stufen läuft. Die erste Hauptstufe ist das Glutathion. Glutathion ist ein Tripeptid, das aus Cystein, Glutamat und Glycin besteht.

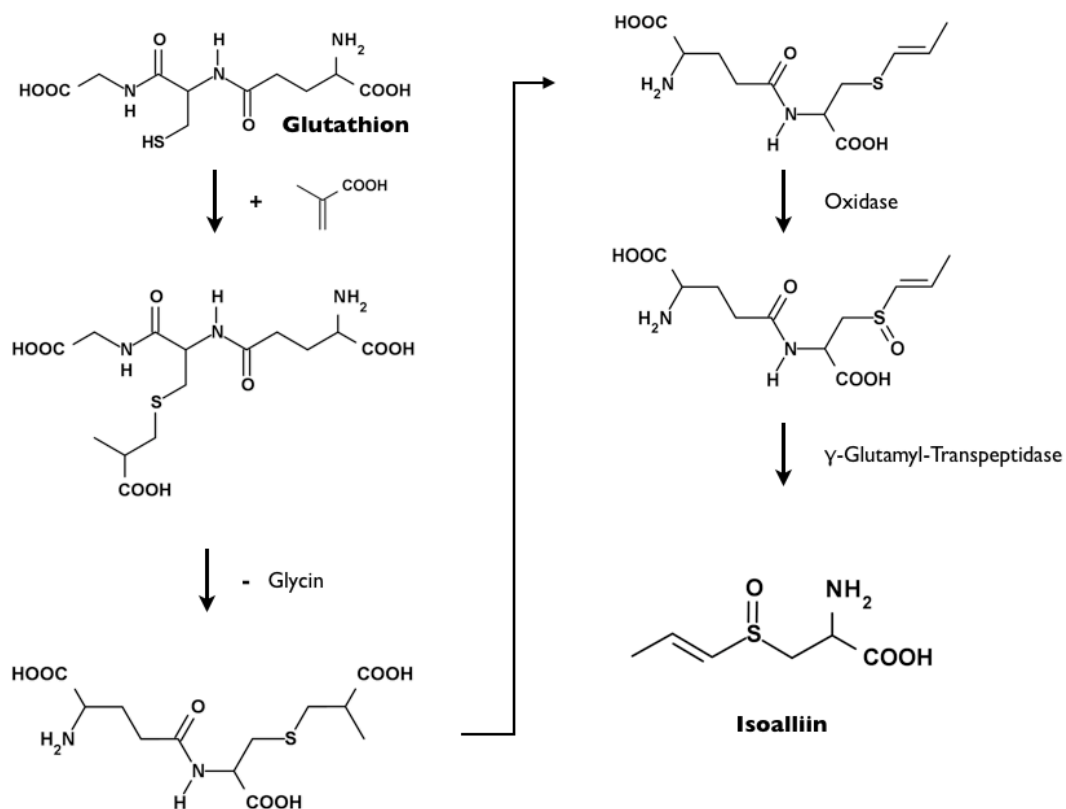


Abb. 4.51: möglicher Biogeneseweg des Isoalliins nach Lancaster et al. [1989b]

Bei Isoalliin reagiert Methacrylsäure mit dem Glutathion (s. **Abb. 4.51**). Die Säure bindet an die Thiofunktion des Cysteins. Unter Abspaltung des Cysteins und der Decarboxylierung der Säurefunktion der Methacrylsäure entsteht das  $\gamma$ -Glutamyl-S-(1-Propenyl)-Cystein.

Dieses Cystein wird mit Hilfe einer Oxidase zum  $\gamma$ -Glutamyl-Sulfoxid oxidiert und durch die  $\gamma$ -Glutamyl-Transpeptidase zum Isoalliin umgewandelt.

Anja Vogt hat in ihrer Dissertation [2008] die Biogenese des S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxides diskutiert und eine theoretische Bildung des Cysteinsulfoxides aus Glutathion und Pyrrol-2-carboxylat genannt. Das Pyrrol-2-carboxylat kann entweder aus Prolin oder Ornithin entstehen. Durch die Bindung des Heterozyklus an die Thiolgruppe des Glutathions und der Abspaltung der Säuregruppe des Pyrrolringes könnte die Vorstufe für das S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid entstehen. Dies muss aber noch experimentell bewiesen werden. Aufgrund dieser Überlegungen kann man eine mögliche Biogenese des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid diskutieren.

Ein möglicher Precursor für dieses S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid könnte die Nicotinsäure sein. Die Nicotinsäure ist ein wichtiger Mediator, in der Form des NAD oder des NADP, bei der Bildung von Eiweißen, Kohlenhydraten und Fetten. Es existieren verschiedene Biosynthesewege der Nicotinsäure. In dem Pilz *Neurospora crassa* wird die Nicotinsäure über einen zweistufigen Prozess aus Tryptophan gewonnen. In diesem entsteht zuerst das Kynurenin, das zur Nicotinsäure weiterreagiert [Beadle et al.

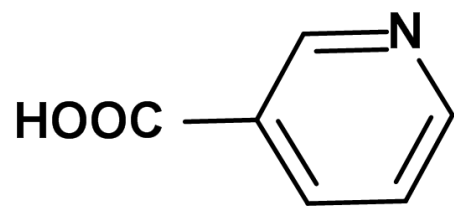


Abb. 4.52: Nicotinsäure

1947]. Das *Mycobacterium tuberculosis* synthetisiert Nicotinsäure aus Glycerin und Asparaginsäure [Del Rio-Estrada und Patino 1962]. Für Pflanzen war lange Zeit unklar, ob der eine oder der andere Syntheseweg für Nicotinsäure abläuft. In Mais konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass in Pflanzen die Nicotinsäure hauptsächlich aus Tryptophan gebildet wird [Tarr und Arditti 1982].

Um nach demselben Schema zu reagieren wie das Pyrrol-2-Carboxylat, muss die Nikotinsäure an der 2'er Position des Ringes mit dem Glutathion reagieren (s. **Abb. 4.54**). Nach der Abspaltung der Säuregruppe und der weiterverlaufenden Reaktion analog zu dem Schema des Isoalliins könnte sich das S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid bilden. Da die Reaktivität des Pyridinringes durch die bereits assoziierte Carbonsäuregruppe herabgesetzt sein müsste, ist eine enzymatische Umsetzung wahrscheinlich.

#### 4. Diskussion

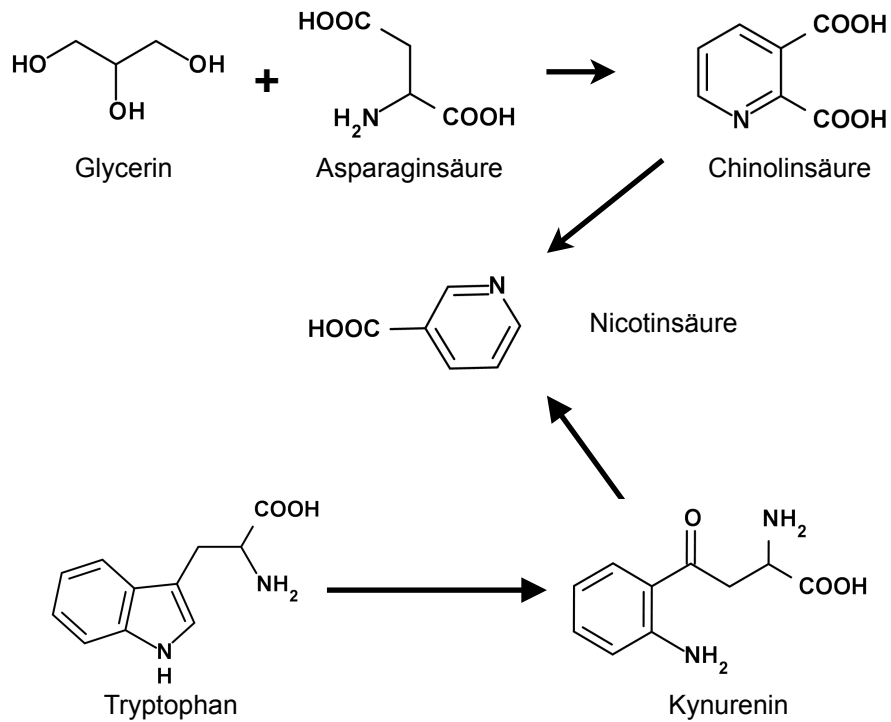


Abb. 4.53: Schema der Biogenese von Nicotinsäure nach Del Rio-Estrada und Patino [1962] und Beadle et al. [1947]

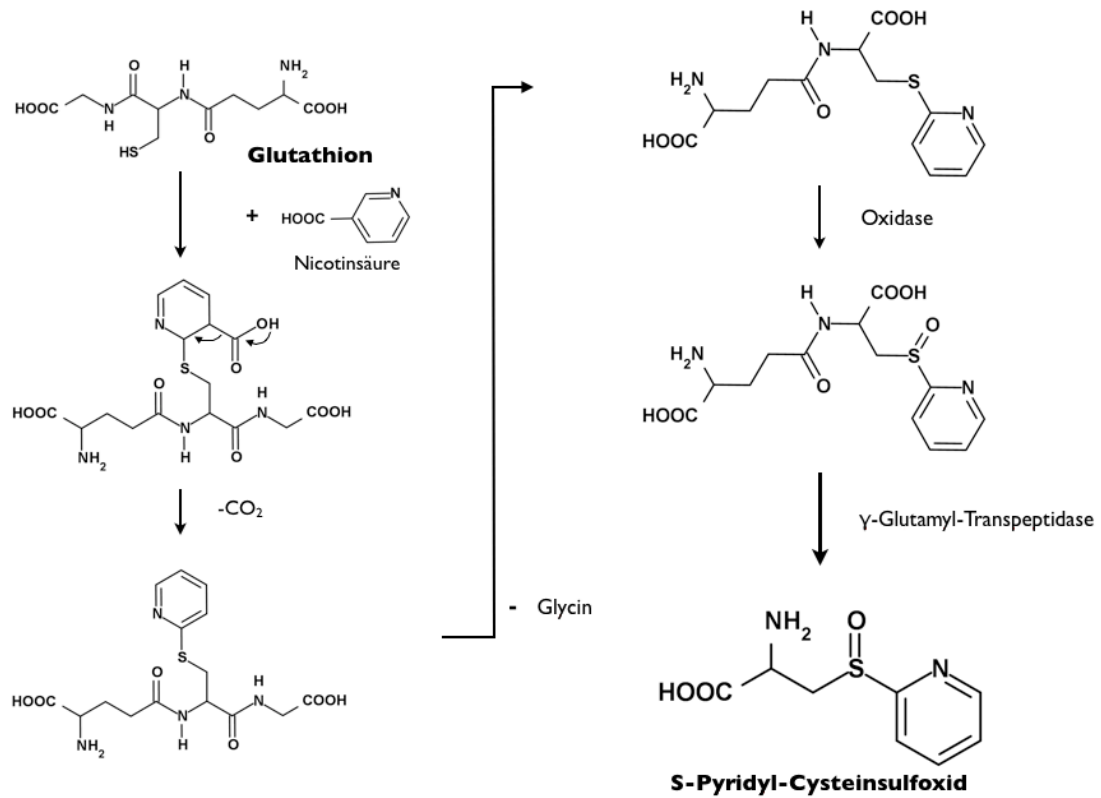


Abb. 4.54: möglicher Biogeneseweg des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid

### 4.9 Antituberkulotika und mögliche Angriffsorte für die Inhaltsstoffe aus *Allium stipitatum*

Die Tuberkulose ist eine weit verbreitete Infektionskrankheit, die durch Mycobakterien ausgelöst wird. Die von Mensch zu Mensch übertragbare Tuberkulose wird durch das *Mycobacterium tuberculosis* verursacht. Die Geflügeltuberkulose wird durch das *Mycobacterium avium* übertragen. Menschen können sich mit diesem Erreger infizieren, aber eine Übertragung von Mensch zu Mensch ist noch nicht bekannt [Mutschler et al. 2008]. Die *Mycobacterium*-Arten lassen sich nur schwer anfärben, einmal angefärbt können sie aber nur schwerlich wieder mit Säure oder Alkohol entfärbt werden. Dies ist durch eine hohe Anzahl an Mykolsäuren bedingt. Dies sind verzweigte Lipide an Arabinogalactan gebunden. Diese Mykolsäuren, die dieser Gattung ihren Namen geben, sind auch die Hauptangriffspunkte für die meisten Antituberkulotika. Der Hauptangriffspunkt für das Isoniazid, ein Antituberkulotika der ersten Wahl, ist die Hemmung der Enoyl-Reduktase. Diese Reduktase spielt eine wichtige Rolle in der Reduktion von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, die die Hauptbestandteile der Mykolsäuren darstellen. Das Isoniazid wird hierfür vorher vom Bakterium selber zur Isonicotinsäure und dann weiter zu einem Isonicotinsäure-Acylsäure-Radikal metabolisiert. Des Weiteren wird die Isonicotinsäure an Stelle der Nicotinsäure in NAD eingebaut und interferiert dadurch mit der Nukleotidbiosynthese. An der Biosynthese der Mykolsäure greifen auch weitere Antituberkulotika wie z.B. das Pyrazinamid oder das Ethambutol an.

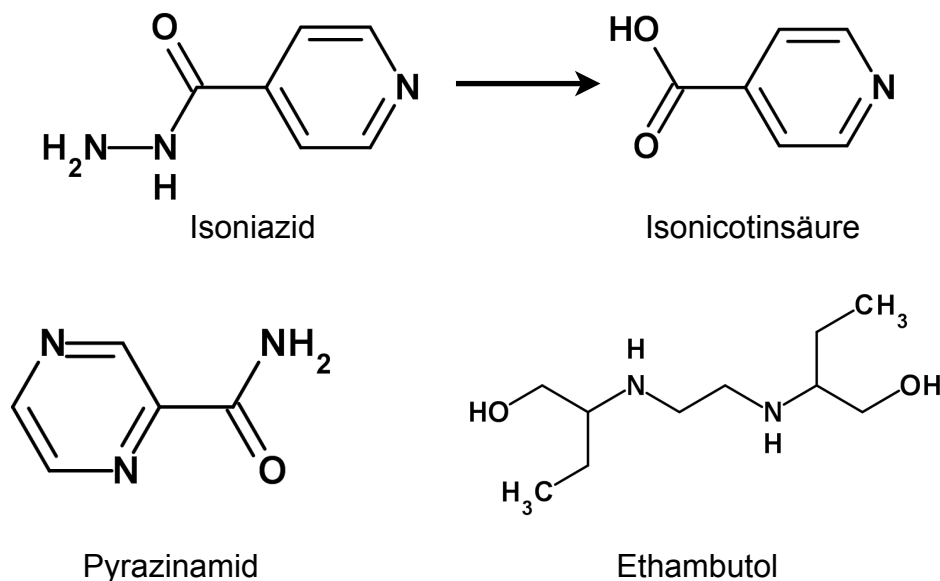


Abb. 4.55: Antituberkulotika

Das *Mycobacterium avium* ist für einen gesunden Menschen nicht gefährlich. Das *Mycobacterium avium* und assoziierte Mycobakterien werden als MAC (*Mycobacterium avium* complex) eingeordnet. Bei Menschen mit geschwächtem Immunsystem kann eine Übertragung von Tier zu Mensch erfolgen. Dadurch sind vor allem HIV- und AIDS-Patienten gefährdet. So infizierten sich, in einer nordamerikanischen Studie, 17,9% der HIV-Patienten nach spätestens 256 Tagen nach Beginn der Studie mit einem MAC-Bakterium [Horsburgh et al. 1997]. Wenn die Viruslast zu hoch wird und das Immunsystem deutlich geschwächt ist, kann diese Infektion mit MAC-Bakterien tödlich enden. Eine Substanz, die eine Effektivität gegenüber dem *Mycobacterium avium* gezeigt hat, ist die Picolinsäure. Zwei Angriffsorte für die Picolinsäure zeigten sich [Cai et al. 2006]. Zum einen dringt die Picolinsäure in Mycobakterien ein und stört durch Chelat-Komplexe das innere Metall-Ionen-Gleichgewicht in den Bakterien. Zum anderen greift die Picolinsäure an Macrophagen an. Macrophagen werden von Mycobakterien befallen, die sich dann in den Macrophagen vermehren und nach dem Zelltod der Macrophagen neue Zellen infizieren. In den Macrophagen greift Picolinsäure zum einen die Mycobakterien wieder direkt an. Zum anderen werden Macrophagen durch die Picolinsäure aktiviert und arbeiten effizienter.

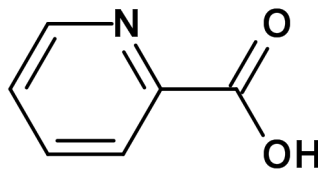


Abb. 4.56: Picolinsäure

Inhaltsstoffe von *Allium stipitatum* waren wirksam gegenüber *Staphylococcus aureus* und dem *Mycobacterium fortuitum*, *Mycobacterium smegmatis* und *Mycobacterium phlei* [O'Donnell et al. 2009]. Diese *Mycobacterium*-Arten wurden verwendet, da sie als nur gering pathogen eingestuft sind und schnell wachsen. In derselben Arbeit wurden die Wirkungen auch gegen *Mycobacterium bovis* und *Mycobacterium tuberculosis* nachgewiesen. Bei O'Donnell et al. [2009] waren die wirksamsten Komponenten das 2-(Methyldithio)pyridin-N-Oxid, das 2-[(Methylthiomethyl)dithio]pyridin-N-Oxid und das 2,2'-Dithio-bis-pyridin-N-Oxid. Diese Substanzen wurden anstatt als N-Oxide als Thiosulfinate und als Disulfoxid auch in unserer Arbeit gefunden [Kusterer et al. 2010a]. Aufgrund der Alliinase-Reaktion sind als primäre Metabolite die Thiosulfinate zu erwarten.

#### 4. Diskussion

Diese Thiosulfinate aus *Allium stipitatum* könnten als solche bereits eine antibakterielle Wirkung besitzen. Theoretisch könnten diese Substanzen auch durch Reaktionen oder enzymatische Prozesse in den Bakterien wieder zu Sulfensäuren, insbesondere der Pyridyl-Sulfensäure umgesetzt werden.

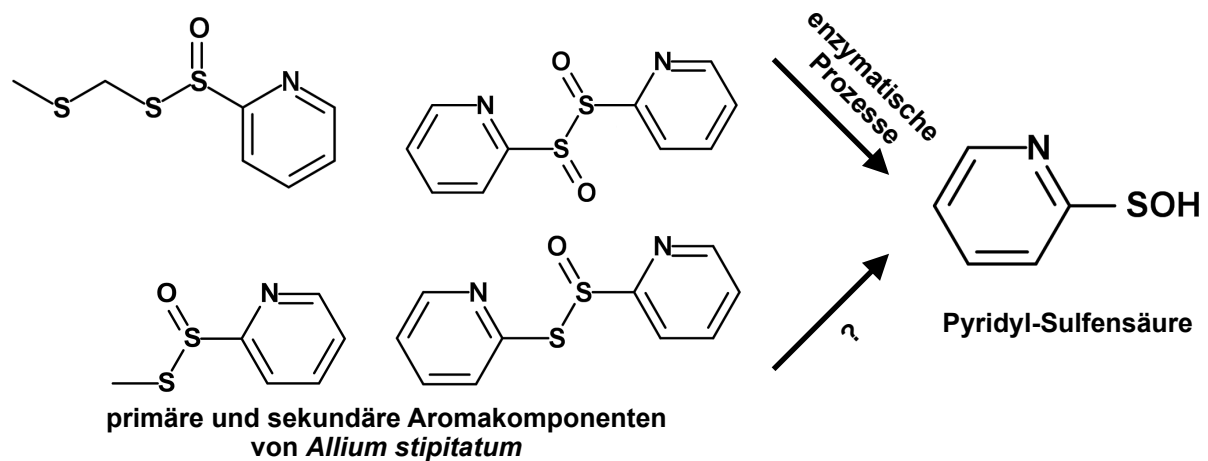


Abb. 4.57: Rückbildung der Pyridyl-Sulfensäure

Die Pyridyl-Sulfensäure könnte theoretisch in ähnlicher Weise wie das Isoniazid, das Pyrazinamid oder die Picolinsäure reagieren. Eine Wirksamkeit der Aromakomponenten, die aus den Ergebnissen von O'Donnell et al. [2009] abgeleitet werden kann, und eine Wirksamkeit der Zwiebeln und Blätter von *Allium stipitatum*, die aus der Volksmedizin von Zentralasien bekannt ist, kann angenommen werden. Neben den Cysteinsulfoxiden und ihren Metaboliten können auch enthaltene Saponine und Flavonoide antibakterielle Wirkungen hervorrufen. Eine Untersuchung der Potenz und Wirkmechanismen der bakteriziden/bakteriostatischen Wirkung dieser Substanzen wäre ein interessantes Themenfeld für weitere Arbeiten.

#### **4.10 Möglicher Syntheseweg der identifizierten aromatischen Komponenten aus der Untergattung *Nectaroscordum***

Die isolierten Aromakomponenten aus der Untergattung *Nectaroscordum* könnten nach demselben Schema wie die Cebaene in *Allium cepa* gebildet werden. Der vorrangige Mechanismus ist der einer carbophilen Addition von einer Sulfensäure an den „lachrymatory factor“. Nach einigen Zwischenstufen erhält man ein Cepen [Block 1992].

Extrakte von Zwiebeln der Art *Allium siculum* haben einen sehr intensiven Geruch und ein scharfes Aroma, die auch zu Augen- und Nasenreizungen führen können. Darum war die Existenz einer Substanz, die dem „lachrymatory factor“ ähnelt, wahrscheinlich.

In den Aromakomponentenextrakten aus der Untergattung *Nectaroscordum* konnte das Analogon zum „lachrymatory factor“ nicht gefunden werden. Es ist möglich, dass er bereits vollständig abreagierte und in Reaktionsansätzen, die kürzer als 30 min inkubiert werden, nachgewiesen werden kann. Kubec et al. [2010] fanden das Analogon in ESI-TOF-HR-MS-Messungen. Die Verifizierung der ESI-TOF-HR-MS-Ergebnisse erfolgte über Vergleiche mit Standards. Den Reaktionsweg der Cepen-ähnlichen Substanzen in den *Nectaroscordum*-Proben kann man in Analogie zu der Bildung der Cebaene in *Allium cepa* sehen. Indizien lassen aber einen weiteren Reaktionsweg vermuten.

Das Di-(1-Butenyl)-disulfid wurde in hohen Konzentrationen in MS-Experimenten gefunden. Im Prinzip dürften die Sulfensäuren mittels einer elektrophilen Addition an den Doppelbindungen des Disulfids angreifen können. Dies wird durch die Anwesenheit der Di-(1-Sulfoxyalkyl)-disulfide unterstützt. Cebaene bestehen aus drei Komponenten. Die gefundenen Verbindungen in den *Nectaroscordum*-Proben bestehen aus vier Komponenten. Cepen die aus vier Komponenten bestehen sind bislang nicht beschrieben worden. Darum ist der Reaktionsweg über die Sulfensäuren und nicht der über den „lachrymatory-factor“ wahrscheinlicher.



### 4.11 Einschätzung der pharmazeutischen Wirksamkeit der Extrakte aus der Untergattung *Nectaroscordum*

Rechnet man bei den *Allium sicutum* und den armenischen *Allium tripedale* Proben den Anteil des **GHIA** und des Homoisalliins zusammen, ergibt sich ein Anteil, der mit dem Isoalliingehalt von *Allium cepa* vergleichbar ist. Da das **GHIA** die Vorstufe des Homoisalliins ist, können beide Substanzen zusammengerechnet werden.

Das Homoisalliin hat eine dem Isoalliin vergleichbare Struktur. Nach Kubec et al. [2010] und nach unserer Arbeit sind vergleichbare und ebenso neuartige Aromakomponenten (**Substanz 8** und **9**) in Homoisalliin-Extrakten zu finden. Dadurch könnte die Vielzahl der Wirkungen die *Allium cepa* zugeschrieben werden auch durch *Allium tripedale* und *Allium sicutum* ausgelöst werden. Durch weitere Forschung müsste geklärt werden, ob die zusätzliche Methylengruppe im Homoisalliin die Wirkung negativ oder positiv beeinflusst.

### 4.12 Einschätzung der pharmazeutischen Wirksamkeit der Extrakte von *Allium suworowii*

*Allium suworowii* Proben zeigten einen sehr hohen Gehalt an (+)-Marasmin. Bei einem relativen Anteil von bis zu 96% von 1,12% Gesamtcysteinsulfoxidgehalt macht dies einen Anteil von 1,07% Marasmin, oder 1 g Marasmin / 100 g Extrakteinwaage. Forschungen zeigen eine antituberkulotische Wirkung von Marasmin und seinen Metaboliten.

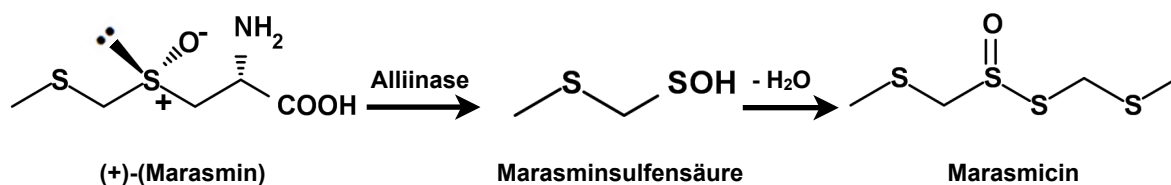


Abb. 4.58: Bildung des Marasminic

Dies wurde durch Isolierung und Screening von (+)-Marasmin und dem Marasminic, dem Allicin des Marasmins, aus *Tulbaghia alliacea* ermittelt [Thamburan et al. 2009]. Daneben wurde für Extrakte aus *Tulbaghia alliacea* und *Tulbaghia violacea* eine fungizide Wirkung beschrieben [Thamburan et al. 2006].

Als wirksamste Komponente wurde das Marasmin beschrieben. Die Wirksamkeit der *Tulbaghia alliacea*-Extrakte waren höher als die von *Tulbaghia violacea*. Nach Kubec et al. [2002a] beträgt der Marasmingehalt in Rhizomen von *Tulbaghia violacea*  $22,8 \text{ mg} \pm 1,8 \text{ mg} / 100 \text{ g}$  Extrakteinwaage. Dies ist ein Anteil von 0,02%. Für *Tulbaghia alliacea* gibt es leider keine Gehaltsangabe. Die Erkenntnisse über die Wirksamkeit von Marasmin bzw. Marasmin zeigen, dass *Allium suworowii* ein interessanter *Allium*-Vertreter ist um Marasmin für weitere Tests zu isolieren. *Allium suworowii* ist in Uzbekistan weit verbreitet und wächst an vielen Orten. Prinzipiell sollte eine Kultivierung möglich sein. Die Aromakomponentenchemie von Marasmin ist, bis auf das Marasmin, noch nicht explizit aufgeklärt worden. Der (Methylthiomethyl)-Sulfoxidrest ist ein interessanter Precursor, der neben dem Marasmin eine hohe Anzahl an weiteren primären und sekundären Aromakomponenten bilden könnte. Das Zusammenspiel mit dem S-(3-Pyrrolyl)-Cysteinsulfoxid, das auch in *Allium suworowii* Proben gefunden wurde, erhöht die Anzahl der theoretisch möglichen neuen Aromakomponenten.

#### **4.13 Beurteilung der Proben von *Marasmius alliaceus***

Die Proben von *Marasmius alliaceus* zeigten einen hohen Gehalt an  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin (GM). Der prozentuale Anteil von GM an der Extrakteinwaage lag zwischen 2,5% und 3%. Rechnet man diesen Anteil auf das Marasmin um, zeigen sich vergleichbare Werte zwischen den *Allium suworowii*-Proben und den *Marasmius alliaceus* Proben. Die Pilze hatten einen sehr ausgeprägten schwefeligen Geruch. Dies lässt darauf schließen, dass enthaltenes Marasmin bereits zu Aromakomponenten abreagiert hatte. Darum wurde auch kein Marasmin in den Proben nachgewiesen. Rechnet man diesen unbekannten Anteil Marasmin noch zu dem Gehalt an Marasmin, das aus dem  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin entsteht, erhält man Konzentrationen, die größer als die Konzentrationen von Marasmin in *Allium suworowii*-Proben sind.

Der wichtigste Faktor zur Beurteilung der Wirksamkeit der hohen Konzentrationen an Marasmin in *Marasmius alliaceus* ist der Einfluss der Stereochemie auf die Wirksamkeit. Das  $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin und das Marasmin aus *Marasmius alliaceus* sind das (-)-Schwefel-Isomer.

Viele pharmakologischen Wirkungen beruhen auf der Interaktion von Wirkstoffen mit Proteinen. Dafür ist im Normalfall nur ein Isomer das wirksame, bzw. das wirksamere Isomer (Eutomer). Um die Wirksamkeit zu vergleichen müsste man sowohl das (-)-Marasmin als auch das (+)-Marasmin isolieren, bzw. synthetisieren und die gleichen pharmakologischen Tests parallel durchführen.

## **5. Zusammenfassung und Ausblick**

Die Artenvielfalt der Gattung *Allium* in Zentralasien ist, gemessen an anderen Regionen der Welt, sehr hoch [Fritsch und Friesen 2002]. Viele dieser Arten werden volksmedizinisch angewendet und besitzen dadurch eine pharmazeutische Bedeutung. Die weitere Sicherung der Arten durch Sammlung, Identifizierung und Analyse der Inhaltsstoffe und ihrer Wirkung ist eine große Aufgabe für die pharmazeutische Biologie, Analytik und Pharmakologie.

In dieser Arbeit wurden neue analytische Ansätze erprobt und erfolgreich angewendet um die Charakterisierung von *Allium*-Arten zu verbessern, bestimmte Substanzen zu isolieren und diese Substanzen zu identifizieren.

Der Transfer, der von Jedelská [2007] verwendeten HPLC-Methodik, auf eine neue HPLC-Anlage und neues Säulenmaterial war erfolgreich. Das Detektionslimit wurde herabgesetzt, bei einer mit früheren Arbeiten vergleichbaren Wiederfindungsrate. Die Exaktheit der Zuordnung der Peaks zu bestimmten Substanzen konnte durch die Verwendung von Co-Chromatographie und HPLC-MS deutlich verbessert werden. Eine Übereinstimmung der Polarität von Stoffen und damit einer identischen Retentionszeit ist möglich (Marasmin, DGHIA, Isoalliin). Durch die HPLC-MS konnten Peaks eindeutige Massen zugeordnet werden. Der verwendete Gradient dauerte 85 Minuten. Bei vier HPLC-Läufen und einem HPLC-MS-Lauf sind dies ca. 7 1/2 Stunden Messzeit. Eine drastische Verkürzung der Analysezeit (< 30 min/Lauf) war nicht möglich. Die lange Analysezeit wird aber durch die Vervielfachung der gesammelten Daten ausgeglichen. Die Kopplung der HPLC-Methodik mit der HPLC-MS führte zu einer Erhöhung der quantifizierbaren Cysteinsulfoxide (12) und der erstmals simultan analysierten Aminosäuren (11).

Die Analyse der Zwiebelproben von *Allium*-Arten war erfolgreich. Das Spektrum der untersuchten Arten war sehr vielfältig. Durch die angewendete Methodik konnten eindeutige Unterschiede zwischen Arten nachgewiesen werden. Diese Unterschiede zeigten sich sowohl in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Cysteinsulfoxide als auch der detektierbaren Aminosäuren. Diese Unterschiede zeigten sich auf verschiedenen taxonomischen Niveaus. So zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen Proben einzelner Untergattungen. Aber auch in Proben von Arten der gleichen Sektion zeigten sich interessante neue Unterschiede.

Die ermittelten Ergebnisse können hilfreich sein für die bestehende Taxonomie der Gattung *Allium*. Durch diese Arbeit ist ein Grundstock für eine differenzierte chemotaxonomische Betrachtung der Gattung *Allium*, auf Basis der Cysteinsulfoxide, gelegt worden.

Die weiteren untersuchten Pflanzenteile von Proben der Gattung *Allium* zeigten ein nicht so eindeutiges Muster wie die Zwiebelproben. Für eine weitergehende Aussage müssten mehr Proben untersucht werden. Da besonders Blattproben große Probleme in der HPLC-Analytik machten (unerwünschte Interaktionen mit dem Säulenmaterial), müssten vor einer eingehenderen Untersuchung Modifizierungen der Extraktion, Derivatisierung und Filtration erwogen werden.

Der Transfer der kombinierten HPLC/ HPLC-MS Methode auf die Analyse von Vertretern anderer Reiche wurde durch die erfolgreiche Analyse der Gehalte in *Marasmius alliaceus* bewiesen. Im Reich der Pilze, vor allem in der Klasse der Ständerpilze, findet man viele Vertreter, die Cysteinsulfoxide synthetisieren. Diese können mit der verwendeten Methodik analysiert werden.

Die Isolierung der neuen Cysteinsulfoxide, von den bekannten Cysteinsulfoxiden und den in den Extrakten ebenfalls enthaltenen Aminosäuren, funktionierte nicht underivatisiert. Darum musste ein alternativer Weg gesucht werden. Dieser fand sich in der Trennung der OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxide. Dieses Verfahren funktionierte, und die OPA-Derivate zeigten normalerweise (Ausnahme war **Nectaros 3**) eine hohe Stabilität, so dass eine Strukturaufklärung mittels HPLC-MS, MS/MS, HR-ESI, FT-IR, photometrischen Methoden und NMR möglich war. Um diese hohe Stabilität zu gewährleisten, mussten nach der Derivatisierung IAA zugegeben werden, das Einengen bis zur Trockne bei max. 30 °C durchgeführt werden und die Lagerung der eingeeengten Fraktionen bei -20 °C gewährleistet werden. Die Probenmenge, die für die Strukturaufklärung benötigt wird, ist relativ gering. Für normale Strukturaufklärungsansätze werden Kiloansätze an Pflanzenmaterial mit verschiedenen Fließmitteln präparativ getrennt. Um die Struktur eines OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxides zu bestimmen, reichen bei unser Methode im Schnitt 10 bis 30 g an Zwiebelmaterial aus. Es werden Wildtypen aus Zentralasien analysiert. Darum fehlt bei vielen Arten vor allem die Menge an Probenmaterial, um den Versuch einer klassischen Strukturaufklärung zu starten.

Durch die Verifizierung von bislang unbekannten und bekannten Cysteinsulfoxiden mit der neuen Strukturaufklärungsmethodik ist eine Fülle an NMR-, IR- und MS-Daten entstanden, die bei neuen Strukturaufklärungen hilfreich sein werden.

Die Aromakomponentenchemie der Gattung *Allium* ist sehr vielfältig [Block 1992]. Die verwendete Extraktionsmethode von Aromakomponenten wurde erfolgreich zur Bestimmung von Primär- und Sekundärmetaboliten eingesetzt. Substanzen, denen bislang nur eine Rolle als kurzlebiges Zwischenprodukt (Disulfoxide) für weitere Sekundärmetabolite zugeteilt wurde, konnten in hohen Konzentrationen gefunden werden. Ebenso konnten neue Stoffe, wie die Cepaen-Analoga des Homoisoalliins, nachgewiesen werden. Dabei wird der Verwendung der Massenspektrometrie eine zentrale Rolle in der Strukturaufklärung zuteil. Die Möglichkeit der MS/MS-Fragmentierungen und HR-ESI-Messungen direkt aus verdünnten Methanollösungen der Aromaextrakte führte zu einer raschen Strukturaufklärung. Zusätzlich können auch HPLC-MS-Messungen durchgeführt werden, um mehrere noch unidentifizierte Stoffe anhand ihrer Retentionszeit und damit anhand ihrer Polarität zu beurteilen. Die präparative Trennung der Aromakomponenten ist möglich. Dadurch können weitergehende Strukturuntersuchungen durch NMR-, IR- oder photometrische Methoden gemacht werden.

Die angewandte analytische HPLC-Methodik kann natürlich immer verbessert werden. Hier sind die Faktoren Sensitivität, Robustheit und aufgewendete Zeit/Lauf der HPLC-Methodik zu nennen. Auch die präparative Trennung könnte in Zukunft in diesen Punkten weiter optimiert werden.

Die erhaltenen Ergebnisse können eine Vorstufe für eine Vielzahl an weiteren Untersuchungen sein. Zum einem ist hier auf die verschiedenen Cysteinsulfoxid- und Aminosäuregehalte einzugehen.

Durch ein erweitertes Screening von Zwiebelproben aus Zentralasien können zusätzliche Daten gesammelt werden. Dies hätte den Zweck, die Ansätze der Chemotaxonomie mittels Cysteinsulfoxiden und Aminosäuren voranzutreiben.

Hier sind als interessante Ansatzpunkte das Vorkommen des S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxides, die schwankenden Cysteinsulfoxidgehalte in der Sektion *Codonoprasum*, die Verteilung von Alliin und Isoalliin in der Untergattung *Cepa*, die starken Unterschiede in den Sektionen der Untergattungen *Reticulobulbosa* und *Polyprason*, die starken Unterschiede im

Arginingehalt der Untergattungen und die „zufällige“ Bildung von für Untergattungen untypischen Cysteinsulfoxiden in Zwiebelproben zu nennen.

Mit Hilfe der Strukturaufklärung von OPA-derivatisierten Cysteinsulfoxiden können neue Cysteinsulfoxide in verschiedensten Probenmaterial (Pilze, Pflanzen) sehr schnell identifiziert und analysiert werden.

Die Aromakomponentenchemie der neu identifizierten Cysteinsulfoxide ist erst ansatzweise betrachtet worden und bietet eine Vielzahl neuer Aromakomponenten, die noch nicht beschrieben worden sind. Durch eine Erhöhung oder einer Verkürzung der Inkubationszeit von 30 min ist eine Veränderung des Aromakomponentenprofils zu erwarten.

Dies kann die Anzahl der Aromakomponenten für *Allium stipitatum* oder die Untergattung *Nectaroscordum* vervielfachen. Vor allem die Aromakomponentenchemie der Untergattung *Nectaroscordum* mit dem Homoisoalliin als Precursor erscheint sehr vielversprechend. Die Aromakomponenten der Arten von *Nectaroscordum* scheinen sich auch auf einem alternativen Weg, im Vergleich zu Aromakomponenten aus Isoalliin, zu bilden. Darum sind nicht nur die Identifizierung der neuen Aromakomponenten für die Zukunft interessant, sondern ebenso der Ablauf der Bildung und Umsetzung der primären und sekundären Aromakomponenten.

Ein ebenso weites Feld ist die Untersuchung der pharmakologischen Wirksamkeit und Wirkmechanismen der neu identifizierten Cysteinsulfoxide und ihrer Metabolite. Durch die neuen Erkenntnisse von anderen Arbeitskreisen ist die antituberkulotische Wirkung von *Allium stipitatum*-, *Nectaroscordum*- und *Allium suworowii*-Extrakten von sehr großen Interesse. Da sie aus verschiedenen Cysteinsulfoxiden gebildet werden, müssen die wirksamen Komponenten gänzlich unterschiedliche schwefelhaltige Substanzen sein. Die Aufklärung der einzelnen Wirkmechanismen könnte theoretisch zu neuen Leitstrukturen führen.

Ein weiterer Ansatz für die Zukunft wäre ebenso die Kultivierung von pharmakologisch interessanten Wildtypen unter kontrollierten Bedingungen und die Optimierung der Cysteinsulfoxidbildung durch Züchtung. Dadurch könnte man den Wildbestand schonen, der ansonsten zur Extrakterstellung herangezogen würde. Dies könnte zu einer zu starken

Ausdünnung des Wildbestandes führen. Die Extrakte der kultivierten *Allium*-Arten könnten durch koordinierte Prozesse auch gleichmäßig verarbeitet und eingestellt werden.

Wenn man die Leitstruktur gefunden hat, stellt sich natürlich die Frage, ob es nicht sinnvoller wäre die Leitstruktur chemisch zu synthetisieren, bevor man sie über die biochemischen Prozesse in der Zwiebel herstellen lässt.

Die angefertigte Arbeit enthält neue Methoden zur Quantifizierung, Qualifizierung und Charakterisierung von Biomolekülen, die Vorstufen, bzw. pharmakologisch wirksame Komponenten von *Allium*-Extrakten darstellen.

## 6. Literaturverzeichnis

Aschoff, L., (1900) Das Knoblauchlied aus dem Bower Manuskript, *Janus-Arch.*, **50**, 493-501

Barton, D. H. R., Ramesh, M. (1990) Generation and fate of nondecarboxylating acyloxy radicals derived from the photolysis of acyl derivatives of N-hydroxy-2-thiopyridone, *Tetrahedron Lett.*, **31** (7), 949– 952

Beadle, G. W., Mlitchell, H.K., Nyc, J.F. (1947) Kynurenine as an intermediate in the formation of nicotinic acid from tryptophane by *Neurospora*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **33**, 155-158

Block, E. (1992) Die Organoschwefelchemie der Gattung *Allium* und ihre Bedeutung für die organische Chemie des Schwefels, *Angewandte Chemie*, **104**, 1158-1203

Bonaccorsi, P., Caristi, C., Gargiulli, C., Leuzzi, U. (2005) Flavonol glucoside profile of southern Italian red onion (*Allium cepa* L.), *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 2733–2740

Brandwein, B. J. (1965) The pigments in three cultivars of the common onion (*Allium cepa*), *J. Food Sci.*, **30**, 680–685

Breu, W. (1996) *Allium cepa* L. (Onion). Part 1: Chemistry and Analysis, *Phytomedicine*, **3**, 293-306



Cai, S., Sato, K., Shimizu, T., Yamabe, S., Hiraki, M., Sano, C., Tomioka, H. (2006) Antimicrobial activity of picolinic acid against extracellular and intracellular Mycobacterium avium complex and its combined activity with clarithromycin, rifampicin and fluoroquinolones, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **57**, 85–93

Del Rio-Estrada, C., Patino, H. (1962) Nicotinic acid Biosynthesis by Mycobacterium tuberculosis, *J. Bacteriol.*, **84**, 871-872

Deyl, Z., Hyanek, J., Horakova, M. (1986) Profiling of amino acids in body fluids and tissues by means of liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, **379**, 177-250

Dini, I., Tenore, G.C., Dini, A. (2008) S-Alkenyl Cysteine Sulfoxide and Its Antioxidant Properties from *Allium cepa* var. *tropeana* (Red Onion) Seeds, *J. Nat. Prod.*, **71**, 2036–2037

Dorsch, W., Adelman-Grill, B., Bayer, T., Ettl, M., Hcin, G., Jaggy, H., Ring, J., Scheftner, P., Schneider, T., Wagner, H. (1987) Zwiebelextrakte als Asthma-Therapeutika? *Allergologie*, **10**, 316-324

Friesen, N., Fritsch, R.M., Blattner, F.R. (2006) Phylogeny and New Intrageneric Classification of *Allium* (*Alliaceae*) based on Nuclear Ribosomal DNA ITS Sequences, *Aliso*, **22**, 372-395

Fritsch, R.M., Keusgen, M. (2006) Occurrence and Taxonomic Significance of Cysteine Sulfoxides in the Genus *Allium* L. (*Alliaceae*)., *Phytochemistry*, **67**, 1127-1135

Fritsch, R.M., Blattner, F.R., Gurushidze M. (2010) New classification of *Allium* L. subg. *Melanocrommyum* (Webb & Berthel.) Rouy (*Alliaceae*) based on molecular and morphological characters, *Phyton (Horn)*, **49**, 145-220

Gebhardt, R., Beck, H., Wagner, K.G. (1994) Inhibition of Cholesterol Biosynthesis by Allicin and Ajoene in Rat Hepato- cytes and HepG2 Cells, *Biochim. Biophys. Acta* **1213**, 57–62.

Granroth, B. (1970) Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **A**, 154

Hanelt, P (1994) Die taxonomische Gliederung der Gattung *Allium* und ihre Kultur- und Nutzpflanzen, *Drogenreport*, **7**, 17-25

Horsburgh, C.R., Schoenfelder, J.R., Gordin, F.M., Cohn, D.L., Sullam, P.M., Wynne, B.A. (1997) Geographic and seasonal variations in *Mycobacterium avium* bacteremia among North American patients with AIDS, *Am. J. Med. Sci.*, **313**(6), 341-345

Hughes, J., Tregova, A., Tomsett, A.B., Jones, M.G. Cosstick, R., Collin, H.A. (2005) Synthesis of the flavour precursor alliin in garlic tissue cultures, *Phytochemistry*, **66**, 187-194

Jansen, H., Müller, B., Knobloch, K. (1989a) Characterisation of an alliin lyase preparation from garlic (*Allium sativum*), *Planta Med.*, **55**, 434-439

Jansen, H., Müller, B., Knobloch, K. (1989b) Alliin lyase from garlic, *Allium sativum*: Investigations on enzyme/substrate, enzyme/inhibitor interactions, and on a new coenzyme, *Planta Med.*, **55**, 440-445

Jedelská, J. (2007) Pharmaceutical Value of Onions (*Allium* L.) and related species of Central Asia, *Promotionsarbeit, Universität Marburg*

Jedelská, J., Vogt, A., Reinscheid, U.M., Keusgen, M. (2008) Isolation and Identification of a Red Pigment from *Allium* Subgenus *Melanocrommyum*, *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 1465–1470

Kasai, T., Larson, P. O. (1980) Progress in the Chemistry of Natural Products (Herz, W.; Grisebach, H. and Kirby, G.W., eds), **39**, 173

Kawakishi, S., Morimitsu, Y. (1988) New Inhibitor of Platelet aggregation in onion oil, *Lancet*, **332**, 330

Keusgen, M. (1999), Biosensorische Methoden zur quantitativen Bestimmung von Cysteinsulfoxiden, Shaker Verlag, Aachen, Deutschland

Keusgen, M. (2002) Chapter 15: Health and *Alliums*, in: H.D. Rabinowitch and L. Currah (eds.) *Allium Crop Science-Recent Advantages*, *CABI Publishing*, Wallingford, UK, 357- 378

Keusgen, M., Fritsch, R.M., Hisoriev, H., Kurbonova, P.A., Khassanov, F.O. (2006) Wild *Allium* species (*Alliaceae*) used in folk medicine of Tajikistan and Uzbekistan, *J. Ethnobiol. Ethnomed.*, **2**, 18-27

Keusgen, M. (2008) Unusual Cystine Lyase Activity of the enzyme Alliinase: Direct Formation of Polysulphides, *Planta Med*, **74**, 73-79

Koch, H.P., Lawson L.D. (1996) Garlic: The Science and Therapeutic Application of *Allium sativum* L. and Related Species, *Williams & Wilkins*, Baltimore, Maryland, second edition

Koch, I., Keusgen, M. (1998) Diastereoselective synthesis of Alliin by an asymmetric sulfur oxidation, *Pharmazie*, **53**, 668-671

Krest, I. (2000a) Entwicklung und Optimierung eines Alliin-Biosensors, *Promotionsarbeit, Universität Bonn*.

Krest, I., Glodek, J., Keusgen, M. (2000b) Cysteine sulfoxides and alliinase activity of some *Allium* species, *J. Agric. Food. Chem.*, **48**, 3753-3760

Kubec, R., Svobodová, M., Velíšek, J. (2000) Distribution of S-Alk(en)ylcysteine Sulphoxides in Some *Allium* Species Identification of a New Flavour Precursor: S-Ethylcysteine Sulphoxide (Ethiin), *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 428-433

Kubec, R., Musah, R.A. (2001) Cysteine sulfoxide derivatives in *Petiveria alliacea*, *Phytochemistry*, **58**, 981–985

Kubec, R., Velisek, J.V., Musaha, R.A. (2002a) The amino acid precursors and odor formation in society garlic (*Tulbaghia violacea* Harv.), *Phytochemistry*, **60**, 21–25

Kubec, R., Kim, S., Musah, R.A. (2002b) S-Substituted cysteine derivatives and thiosulfinate formation in *Petiveria alliacea*—part II, *Phytochemistry*, **61**, 675–680

Kubec, R., Kim, S., McKeon, D.M., Musah, R.A. (2002c) Isolation of S-n-Butylcysteine Sulfoxide and Six n-Butyl-Containing Thiosulfinates from *Allium sicutum*, *J. Nat. Prod.*, **65**, 960-964

Kubec, R., Cody, R.B., Dane, A.J., Musah, R.A., Schraml, J., Vattekatte, A., Block, E. (2010) Applications of Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry (DART-MS) in *Allium* Chemistry. (Z)-Butanethial S-Oxide and 1-Butenyl Thiosulfinates and Their S-(E)-1-Butenylcysteine S-Oxide Precursor from *Allium sicutum*, *J. Agric. Food Chem.*, (online)

Kusterer, J., Vogt, A., Keusgen, M. (2010a) Isolation and Identification of a New Cysteine Sulfoxide and Volatile Sulfur Compounds from *Allium* Subgenus *Melanocrommyum*, *J. Agric. Food Chem.*, **58** (1), 520-556

Kusterer, J., Keusgen, M. (2010b) Cysteine Sulfoxides and Volatile Sulfur Compounds from *Allium tripedale*, *J. Agric. Food Chem.*, **58** (2), 1129-1137

Küttner, E.B., Hilgenfeld, R., Weiss, M.S. (2002a) Purification, characterization, and crystallization of alliinase from garlic, *Arch. Biochem. Biophys.*, **402**, 192-200

Lancaster, J.E., Collin H.A. (1981) Presence of alliinase in isolated vacuoles and alkyl cysteine sulfoxides in the cytoplasm of bulbs in onion (*Allium cepa*), *Plant Sci Lett*, **22**, 169-176

Lancaster, J.E., Reynolds, P.H.S., Shaw, M.L., Dommissie, E.M., Munro, J. (1989a) Intracellular localization of the biosynthetic pathway to flavour precursors in onion, *Phytochemistry*, **28**, 461-464

Lancaster, J.E., Shaw, M.L. (1989b)  $\gamma$ -glutamyl peptides in the biosynthesis of S-alk(en)yl-L- cysteine sulfoxides (flavour precursors) in *Allium*, *Phytochemistry*, **28**, 455-460

Lancaster, J.E., Shaw, M.L., Joyce, M.D., McCallum, J.A., McManus, M.T. (2000) A novel alliinase from onion roots, Biochemical characterization and cDNA cloning, *Plant Physiol.*, **122**, 1269-1279

Landshuter, J., Lohmüller, E.-M., Knobloch, K. (1994) Purification and characterization of a C-S-lyase from ramson, the wild garlic, *Allium sativum*, *Planta Med.*, **60**, 343-347

Linne von Berg, G., Samoylov, A.; Klaas, M., Hanelt, P. (1996): Chloroplast DNA restriction analysis and the infrageneric grouping of *Allium* (Alliaceae), *Plant Syst. Evol.* **200**, 253-261

Matsuura, H. (2001) Saponins in Garlic as Modifiers of the Risk of Cardiovascular Disease, *J. Nutr.*, **131**, 1000-1005

Mütsch-Eckner, M., Meier, B., Wright, A.D., Sticher, O. (1992)  $\gamma$ -Glutamyl peptides from *Allium sativum* bulbs, *Phytochemistry*, **31**, 2389-2391

Mutschler, E., Geisslinger, G. Kroemer, H.K., Ruth, P., Schäfer-Korting, M. (2008) Mutschler Arzneimittelwirkungen, WVG Stuttgart, **9.** Auflage, 848-854

Nicholas, G. M., Blunt, J. W., Munro, M. H. G. (2001) Cortamidine oxide, a novel disulfide metabolite from the New Zealand basidiomycete (mushroom) *Cortinarius* species, *J. Nat. Prod.*, **64**, 341–344

Nock, L.P., Mazelis, M. (1986) The C-S lyases of higher plants: preparation and properties of homogeneous alliin lyase from garlic (*Allium sativum*), *Arch. Biochem. Biophys.*, **249**, 27-33

O'Donnell, G., Poeschl, R., Zimhony, O., Gunaratnam, M., Moreira, J. B. C., Neidle, S., Evangelopoulos, D., Bhakta, S., Malkinson, J. P., Boshoff, H. I., Lenaerts, A., Gibbons, S. (2009) Bioactive pyridine-N-oxide disulfides from *Allium stipitatum*, *J. Nat. Prod.*, **72** (3), 360–365

Orzechowski, G., Schreiber, E. (1934) Knoblauchöl bei subakuter Vergiftung durch Vitamin D, *Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Berlin*, 265-283

Pich, U., Fritsch, R., Schubert, I. (1996) Closely related *Allium* species share a very similar satellite sequence, *Plant Syst. Evol.*, **202**, 255-264

Rabinkov, A., Wilchek, M., Mirelman, D. (1995) Alliinase (alliin lyase) from garlic (*Allium sativum*) is glycosylated at ASN146 and forms a complex with a garlic mannose-specific lectin, *Glycoconj J.*, **12**, 690-698

Randle, W.M, Lancaster, J.E. (2000) Chapter 14: Sulphur compounds in *Alliums*, in: H.D. Rabinowitch and L. Currah (eds.) *Allium Crop Science-Recent Advantages*, *CABI Publishing*, Wallingford UK, 332-339

Rutherford, P.P., Whittle, R. (1982) The carbohydrate composition of onions during long term cold storage. *J Hort Sci*, **57**, 349–356

Schmitt, B.G. (2004) Analyse von Cysteinsulfoxiden in *Allium*. *Promotionsarbeit, Universität Bonn*

Schupan, W., Schwerdtfeger, E. (1972) Biochemistry of the Vegetative Development of *Allium cepa* L. with special Emphasis upon Protein and Amino Acid Pattern. The Role of Arginine as a N-Pool, *Qual. Plant. Mater, Veg.* **21**(3), 141 - 157



Sendl, A. (1995) *Allium sativum* and *Allium ursinum*: part 1. Chemistry, analysis, history, botany, *Phytomedicine*, **1**, 323-339

Sellappan, S., Akoh, C.C. (2002) Flavonoids and antioxidant capacity of Georgia-grown *Vidalia* onions, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5338–5342

Shariatzadeh, S.M.A., Soleimani Mehranjani, M., Mahmoodi, M., Abnosi, M.H., Momeni, H.R., Dezfulian, A.R., Noori, M. (2008) Effects of Garlic (*Allium sativum*) on Blood Sugar and Nephropathy in Diabetic Rats, *Journal of Biological Sciences*, **8**(8), 1316-1321

Slocum, R.D. (2005) Genes, enzymes and regulation of arginine biosynthesis in plants, *Plant Physiology and Biochemistry*, **43**, 729–745

Smeets, K., Van Damme, E.J., Van Leuven F., Peumans, W.J. (1997a) Isolation, characterization and molecular cloning of a leaf-specific lectin from ramsons (*Allium ursinum* L.), *Plant Mol. Biol.*, **35**, 531-535

Smeets, K., Van Damme, E.J., Verhaert, P., Barre, A., Rougé, P., Van Leuven, F., Peumans, W.J. (1997b) Isolation, characterization and molecular cloning of the mannose-binding lectins from leaves and roots of garlic (*Allium sativum* L.), *Plant Mol. Biol.*, **33**, 223-234

Smeets, K., Van Damme, E.J.M., Van Leuven, F., Peumans, W.J. (1997c) Isolation and characterization of lectins and lectin-alliinase complexes from bulbs of garlic (*Allium sativum*) and ramsons (*Allium ursinum*), *Glycoconj J.*, **14**, 331-343

Stoll, A., Seebeck, E. (1949) Über die Spezifität der Alliinase und die Synthese mehrerer dem Alliin verwandter Verbindungen, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 866-876

Tarr, J.B., Arditti, J. (1982) Nicacin Biosynthesis in Seedlings of *Zea mays*, *Plant Physiol.*, **69**, 553-556

Thamburan, S., Klaasen, J., Mabusela, W.T., Cannon, J.F., Folk, W., Johnson, Q. (2006) *Tulbaghia allicaea* Phytotherapy: A Potential Anti-infective Remedy for Candidiasis, *Phytother. Res.*, **20**, 844-850

Thamburan, S., Cannon, J.F., Mabusela, T., Folk, W., Johnson, Q. (2009) *Tulbaghia allicaea*: A potential anti-tuberculosis phytotherapy, *Planta Med*, **75**, 922 (abstract)

Van den Broek, L.A.G.M., Breuer, M.L., Liskamp, R.M.J., Ottenheijm, H.C.J. (1987) Total synthesis and absolute configuration of the natural dipeptide .gamma.-glutamylmarasmin, *J. Org. Chem.*, **52** (8), 1511-1517

Van Etten, C.H., Miller, R.W., Wolff, I.A. (1963) Amino Acid Composition of Seeds from 200 Angiospermous Plant Species, *J Agr Food Chem*, **11**, 399-409

Van Raamsdonk, L. W. D., Wietsma, W. A., de Vries, J.N. (2008) Crossing experiments in *Allium* L. section *Cepa*, *Botanical Journal of the Linnean Society*, **109** (2), 293-303

Vogt, A. (2008) Untersuchungen zu Schwefelverbindungen und Enzymaktivitäten in *Allium*-Arten des Subgenus *Melanocrommyum*, *Promotionsarbeit*, Universität Marburg

Yang, F.Y., Lin, Z.H., Li, S. G. ,Guo, B. Q., Yin, Y. S. (1988) Keshan disease—an endemic mitochondrial cardiomyopathy in China, *J. Trace Element Electrolytes Health Dis.*, **2**, 157–163

## 7. Anhang

### 7.1 Liste der verwendeten Arten und Extrakte der Gattung *Allium*

Tab. 7.1: Arten und Extrakte, die im Zeitraum von 2002-2009 gesammelt und extrahiert worden sind (Proben die bislang nur vorläufig eingeordnet worden sind, sind in Anführungszeichen geschrieben)

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<b>Proben aus dem Iran von 2004-2008</b>				
„ <i>A. vavilovii</i> Popov et Vved.“	1008	19.04.04	Z2: Dez.07	Golestan National Park, Golza valley, steep to perpendicular limestone rocks, SW to SE exposed
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	1023	22.04.04	Z1,Z2: 09.05.08	Binalud Massif, slopes of the valley above Akhlamat, close to waterfall, rock terraces and inaccessible places at perpendicular limestone rocks
<i>A. akaka</i> S.G. Gmelin ex Schult. et Schult. f.	1054	04.06.05	/1 Z,/2 Z: 07.09.06	road from Asalem to Khalkhal below pass, N slope near spring Aznav, among rubble and rocks of marbles, N exposition
<i>A. materculae</i> Bordz.	1060	05.06.05	/2 Z: 07.09.06	Mt. Misho E village Payam S of Marand, southern and eastern slopes beside the road and a path
<i>A. shelkovnikovii</i> Grossh.	1062	05.06.05	/1 Z,/2 Z: 08.09.06	Mt. Misho E village Payam S of Marand, steep granitic rubble slope, in S exposition
<i>A. shelkovnikovii</i> Grossh.	1063	05.06.05	/1 Z,/2 Z: 08.09.06	Mt. Kuh Chama N of Marand, E directed stony limestone slope with perennials
<i>A. materculae</i> Bordz.	1064	05.06.05	/1 Z,/2 Z: 08.09.06	Mt. Kuh Chama N of Marand, E directed stony limestone slope with perennials
<i>A. rubellum</i> M. Bieb.	1067	06.06.05	/1 Z,/2 Z: 11.09.06	hills near the main road from Mianeh to Zanjan c. 45 km to Zanjan, sandy rubble slope in NE exposition, Artemisia steppe formation
<i>A. rubellum</i> M. Bieb.	1069	08.05.06	/1 Z,/2 Z: 30.11.06	Limestone hill near the road from Takestan to Avaj 10 km N of Abgarm, stony slope, on soil between stones
<i>A. dictyoprasum</i> C.A. Meyer ex Kunth	1070	08.05.06	/1 Blätter, /2 Blätter: 10.11.06	Limestone hill near the road from Takestan to Avaj 10 km N of Abgarm, S exposed slope between rocks and large stones
„ <i>A. atrovioleaceum</i> Boiss.“	1081	10.05.06	/1 Z,/2 Z: 22.11.06	S side of Alvand massif, village Oshtoran, Hamzeh Khan castle, among stones in one ruined room

# 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>A. dictyoprasum</i> C.A. Meyer ex Kunth	1083	10.05.06	/1 Z: 01.12.06	Alvand massif, near the road back from Tuyserkan, slate hill with very shallow soil layer, S exposed
<i>A. stipitatum</i> Regel	1086	10.05.06	/2 Z: 24.11.06	bought from a man selling it near the main road from Assadabad to Hamadan
<i>A. subvineale</i> Wendelbo	1087	11.05.06	/1 Z, /2 Z: 21.11.06	NW slopes of Alvand massif c. 15 km NW Hamadan, valley above village Emam Zadeh Kuh, wet <i>Populus</i> forest
<i>A. iranicum</i> Wendelbo	1088	11.05.06	/1 Z: 30.11.06	NW slopes of Alvand massif c. 15 km NW Hamadan, valley above village Emam Zadeh Kuh, on the fields and along field margins
<i>A. stipitatum</i> Regel	1090	11.05.06	/2 Z: 24.11.06	NE slopes of Alvand massif c. 15 km SE Hamadan, slopes near the road above Ekbatan Dam, among walnut and other fruit trees, shady places
<i>Allium bisotunense</i> R.M. Fritsch	1093	12.05.06	/1 Z, /2 Z: 22.11.06	Limestone massif N of the main road from Sahneh to Kermanshah c. 15 km E Bisotun, rubble slopes
<i>A. koelzii</i> K. Persson et Wendelbo	1095	13.05.06	/2 Z: 22.11.06	Oak forest, rocky places c. 5 km W Mahi Dasht below Chaharsebar pass, north facing slopes and terraces on limestone
<i>A. macrochaetum</i> Boiss. et Hausskn.	1098	14.05.06	/1 Z: 23.11.06	Limestone rock outcrop near the first pass on the road 4 km to Rijab, thin layer of soil above rocks
<i>A. koelzii</i> K. Persson et Wendelbo	1107	15.05.06	/2 Z: 21.11.06	Small limestone massif W of Mt. Shahu above village Gheshlagh, among rocks and on small terraces, SO- to S-exposed
<i>A. koelzii</i> K. Persson et Wendelbo	1110	16.05.06	/1 Bl: 02.11.06 /2 Z: 30.11.06	Limestone massif c. 5 km NW Nojivaran 30 km NE Kermanshah, NE slope of a gorge with rocks and bushes
<i>Allium ubipetrense</i> R.M. Fritsch	1112	17.05.06	/1 Z: 08.12.06	Slopes along the road across Ariz-pass near Sanandaj, N- to SE-exposed slopes among perennials
<i>A. iranicum</i> Wendelbo	1126	21.05.06	/2 Z: 23.11.06	Northern slopes of Mt. Aghdag between Razan and Avaj near pass (9 km to Avaj), at the slopes of different exposition, most often O-exposed
„ <i>A. spec. Sect. Allium</i> “	1127	21.05.06	/2 Blätter: 17.11.06	northern slopes of Mt. Aghdag between Razan and Avaj near pass (9 km to Avaj), stony place, more even, W-exposed
„ <i>A. asarense</i> R.M. Fritsch“	1129	23.05.06	Z5, Z6: 18.02.08	Alborz range, Karaj valley, vill. Asara, slopes N of the road, steep rubble slopes, S-exposed
„ <i>A. xiphopetalum</i> Aitch. & Baker.“	1133	23.05.06	/2 Blätter: 17.11.06; /2 Z: 01.12.06	Alborz range, vill. Gakhsar, N-exposed slope near the mouth of the river from Gajereh, steep loamy slope, among perennials
<i>A. borszczowii</i> Regel	1139	08.05.07	/1 Bl, /2 Bl.: 08.06.07	Semi-desert near the freeway from Tehran to Qom c. 65 km to Qom, sandy-loamy lowland between rocky hills

## 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>Allium stamineum</i> Boiss.	1141	08.05.07	/1 Bl: 08.06.07	Hills in the pass area from Qom c. 50 km to Arak, loamy-stony hillsides, dryest places
<i>Allium graveolens</i> R.M. Fritsch	1142	08.05.07	/1 Z: Dez. 07 /2 Bl: Herbst 07	Hills in the pass area from Qom c. 50 km to Arak, loamy-stony hillsides, dryest places
<i>A. scarbriscopum</i> Boiss. et Kotschy	1143	08.05.07	Z2: Dez. 07 /1 R: 27.06.07	Hills in the pass area from Qom c. 50 km to Arak, loamy-stony hillsides, dryest places
„ <i>Allium atrovioleaceum</i> Boiss.“	1144	09.05.07	/2 St: 12.07.07	Fields close to Mirzin salt lake near Dekhnamad, weed
<i>Allium graveolens</i> R.M. Fritsch	1145	09.05.07	Z2: Dez. 07 /1 Bl: Herbst 07	Near Mirzin salt lake, between Daudavat et Rizmeh, saline meadows with perennials and shrubs
„ <i>A. rubellum</i> s. lat.“	1146	09.05.07	Z1, Z2: Dez. 07	Near Mirzin salt lake, between Daudawat et Rizmeh, saline meadows with perennials and shrubs
<i>A. moderense</i> R.M. Fritsch	1148	09.05.07	Z1: Dez. 07 /1 Bl: Herbst 07	Near Mirzin salt lake, between Daudawat et Rizmeh, saline meadows with perennials and shrubs
<i>Allium ubipetrense</i> R.M. Fritsch	1149	10.05.07	Z2: Dez. 07 /1 Bl: Herbst 07	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, among limestone rocks and <i>Astragalus</i>
<i>A. affine</i> Boiss et Heldr. Ledeb.	1150	10.05.07	/1 St: Herbst 07	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, loamy grassy slope with perennials
„ <i>A. spec. Sect Codonoprasum</i> “	1151	10.05.07	Z1, Z2: Dez. 07	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, loamy grassy slope with perennials, between stones
<i>A. iranicum</i> Wendelbo	1152	10.05.07	Z1: 06.02.08	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, terraces and clefts of limestone rocks
<i>Allium ubipetrense</i> R.M. Fritsch	1153	10.05.07	D Z1, D Z2: Dez. 07 Z1, Z2: 07.02.08	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, terraces and clefts of limestone rocks
<i>Allium ubipetrense</i> R.M. Fritsch	1154	10.05.07	Z1, Z2: 20.02.08	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, terraces and clefts of limestone rocks

# 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>Allium ubipetrense</i> R.M. Fritsch	1155	10.05.07	Z1, Z2: Dez. 07	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, loamy places between rocks
„ <i>A. bakhtiaricum</i> Regel	1156	10.05.07	Z1, Z2: Dez. 07	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, rock terrace
„ <i>A. tripedale</i> Trautv.“	1157	10.05.07	Z1, Z2: 27.03.08	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, moist rock terrace
„ <i>A. bakhtiaricum</i> Regel“	1158	10.05.07	Z1, Z2: 13.03.08	Northern slope of Razvand massif above vill. Suraneh, slope in NE exposition, moist rock terrace
„ <i>A. dictyoprasum</i> C.A. Meyer ex Kunth“	1159	11.05.07	Z2: Dez. 07	Mountain range ESE of Arak, steppe terraces below village Lateh-Dar, among <i>Artemisia</i> bushes
<i>Allium graveolens</i> R.M. Fritsch	1160	11.05.07	Z1: Dez. 07	Mountain range ESE Arak, eastern slope, rock terraces of limestone, between shrubs and perennials
<i>Allium stamineum</i> Boiss.	1171	12.05.07	Z1, Z2: 28.03.08	Limestone rocks W of pass Chariveh Shah, N exposed, in hard loamy soil, between perennials and <i>Astragalus</i>
<i>A. jesdianum</i> subsp. <i>remediorum</i> R.M. Fritsch	1172	13.05.07	Z1, Z2: 22.02.08	Plants sold at Khorramabad market, said to have been collected in Kuh Sefid
„ <i>A. tripedale</i> Trautv.“	1173	13.05.07	Z1, Z2: 07.03.08	Plants sold at Khorramabad market, said to have been collected in Kuh Sefid
<i>A. atroviolaceum</i> Boiss.	1174	13.05.07	Z2: 09.04.08	Bought on the market in Dorud, said to have come from the mountains around
„ <i>A. iranicum</i> Wendelbo“	1176	13.05.07	Z2: Dez. 07	Bought on the market in Dorud, said to have come from the mountains around
<i>A. jesdianum</i> Boiss. et <i>Buhse</i>	1178	14.05.07	Z1, Z2: 12.03.08	Kuh-e Garri massif, valley of Kahman river above vill. Dareh-Tang, cleft and terraces of a north facing limestone rock
<i>A. jesdianum</i> subsp. <i>remediorum</i> R.M. Fritsch	1180	14.05.07	Z2: 11.04.08	Kuh-e Garri massif, valley of Kahman river above vill. Dareh-Tang, side valley in western direction, in the shadow of rocks and among bushes
<i>A. koelzii</i> Persson et WendelBo	1181	14.05.07	/1 T: Herbst 07	Kuh-e Garri massif, valley of Kahman river above vill. Dareh-Tang, side valley in W direction, among bushes and stones
<i>A. zagricum</i> R.M. Fritsch	1184	14.05.07	Z1, Z2: 02.05.08	Kuh-e Garri massif, valley of Kahman river above vill. Dareh-Tang, side valley in W direction, among stones and <i>Astragalus</i> bushes
<i>A. tripedale</i> Trautv.	1186	15.05.07	/1 Z, /2 Z: 05.03.08 /5 Z, /6 Z: 12.03.08	Rimeleh massif near Ghaleh Moradi, Mt. Taf, SW exposed slopes, near a rainfed small creek, moist soil

# 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>A. zagricum</i> R.M. Fritsch	1187	15.05.07	/1 Bl, /2 Bl: Herbst 07	Rimeleh massif near Ghaleh Moradi, Mt. Taf, SW exposed slopes, on sunny rock terraces
<i>A. koelzii</i> Persson et WendelBo	1188	15.05.07	/1 Bl, /2 Bl: Herbst 07	Rimeleh massif near Ghaleh Moradi, Mt. Taf, SW exposed slopes, on sunny rock terraces
„ <i>A. iranicum</i> Wendelbo“	1189	15.05.07	Z2: Dez. 07	Rimeleh massif near Ghaleh Moradi, Mt. Taf, near top of SW exposed slopes, locally at the slopes
„ <i>A. spec. Subg. Allium</i> “	1190	15.05.07	/1 Z, /2 Z: 27.06.07	Rimeleh massif near Ghaleh Moradi, Mt. Taf, SW exposed slopes, terrace above a rocky crest, in the shade of <i>Daphne</i> bushes
<i>A. subvineale</i> Wendelbo	1191	15.05.07	Z1, Z2: 18.04.08	Rimeleh massif near Ghaleh Moradi, Mt. Taf, SW exposed slopes, near pass, along a creek, in wet soil
<i>A. haemanthoides</i> Boiss. et Reut. ex Regel	1194	17.05.07	/1 Bl, /2 Bl, /1 T: Herbst 07	Shahu mountain range near Paveh, Ateshgar massif, grassy NW slope with shrubs and perennials
„ <i>A. spec. Subg. Allium</i> “	1195	17.05.07	Z1, Z2: 07.05.08	Shahu mountain range near Paveh, Ateshgar massif, grassy NW slope with shrubs and perennials, partly in rubble slope
<i>A. pseudoflavum</i> Vved.	1196	17.05.07	Z1, Z2: 30.04.08	Shahu mountain range near Paveh, Ateshgar massif, rubble slope
<i>A. keusgenii</i> R.M. Fritsch	1198	19.05.07	Z1, Z2: 30.04.08 /1 T, /2 St: Herbst 07	Mt. Dalakhani near vill. Baktaar N Sahneh, SW exposed rocky limestone slopes, loamy rubble and on rock terraces
„ <i>A. spec. Sect Codonoprasum</i> “	1203	19.05.07	Z1: 14.03.08	Mt. Dalakhani near vill. Baktaar N Sahneh, SW exposed rocky limestone slopes, loamy rock terraces and clefts
„ <i>A. xiphopetalum</i> Aitch. & Baker.“	1205	23.05.07	/1 Bl, /2 Bl: Herbst 07	Elburz range, Tochal massif, Darakeh valley N Tehran, W exposed rubble terraces among rocks
<i>A. elburzense</i> Wendelbo	1206	23.05.07	/1 T, /1 Bl: Herbst 07 /2 Z: 21.02.08	Elburz range, Tochal massif, Darakeh valley N Tehran, W exposed rubble slopes
<i>A. derderianum</i> Regel	1207	23.05.07	Z1: Dez. 07 /2 Bl: Herbst 07	Elburz range, Tochal massif, Palanchal valley N Tehran, W exposed rubble slopes between perennials



## 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>A. elburzense</i> Wendelbo	1208	23.05.07	/1 Bl, /2 Bl: Herbst 07	Elburz range, Tochal massif, Palanchal valley N Tehran, W exposed rubble slopes between perennials
„ <i>A. dictyoprasum</i> C.A. Meyer ex Kunth“	1215	09.04.08	Z1,Z2 (1): 16.06.08 Z1, Z2 (2): 02.07.08	slopes near the road c. 25 km E Chadegan, S part of Kuh-e Daran
<i>Allium petri</i> F.O. Khass. et R.M. Fritsch	1222	09.04.08	Z1: 30.05.08	S to SW directed slope of Mt. Dalun massif E of Analujeh, above the first small pass
„ <i>A. spec. Sect. Allium</i> “	1225	09.04.08	Z1, Z2: 30.05.08	slopes near the road c. 23 km E Chadegan, S part of Kuh-e Daran
<i>A. austroiranicum</i> R.M. Fritsch	1231	13.04.08	Z1, Z2: 28.05.08	Limestone hills near the main road from Shiraz to Kazeroun c. 10 km E Dasht-e Arzhan,
<i>A. austroiranicum</i> R.M. Fritsch	1235	13.04.08	Z1, Z2: 02.07.08	Limestone massif on the other side of the valley opposite to Dasht-e Arzhan,
<i>A. austroiranicum</i> R.M. Fritsch	1237	14.04.08	Z2: 10.06.08	Rocky limestone slopes above the ski sport area Sepidan NE town Sepidan in direction Komehr
„ <i>A. iranicum</i> Wendelbo“	1239	14.04.08	Z1,Z2: 23.05.08	Rocky limestone terrace near the pass above the ski sport area Sepidan NE town Sepidan in direction Komehr
<i>A. stipitatum</i> Regel	1240	14.04.08	Z2: Juni 08	Rocky limestone slopes above the ski sport area Poladkaf NE town Sepidan in direction to Komehr
<i>A. austroiranicum</i> R.M. Fritsch	1242	14.04.08	Z1; Z2: 18.06.08	Rocky limestone slopes above the ski sport area Poladkaf NE town Sepidan in direction to Komehr
„ <i>A. affine</i> Ledeb.“	1243	14.04.08	Z4: 12.06.08	Rocky limestone slopes above the ski sport area Poladkaf NE town Sepidan in direction to Komehr
„ <i>A. iranicum</i> Wendelbo“	1244	17.04.08	/2 Z: 11.06.08	Limestone slope near the main road from Shiraz to Esfahan c. 35 km SW of Saadat Shahr
„ <i>A. iranicum</i> Wendelbo“	1252	25.04.08	Z1: 11.06.8	Alborz mountain range c. 50 km W Firuzkuh, slopes south of the village Najafdar near the road from Firuzkuh to Polur
<b>Proben aus Georgien von 2002-2006</b>				
<i>A. saxatile</i> M. Bieb.	2068	20.07.02	/1 Z, /2 Z: Herbst 07	Dariali gorge c. 8 km N Kazbegi, thin soil layer on the top of big rocky stone
<i>A. karsianum</i> Fom.	2102	13.08.03	/2 Z: Herbst 07	Kazbegi, Snow gorge along the road to vill. Juta, slate rocks
<i>A. Cepa aggregatum</i> L. C16	2143	04.06.04	/1 Z,/2 Z: 11.09.06	Kvemo-Lisi, home garden

## 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>A. Cepa</i> L. C19	2146	03.06.04	/1 Z,/2 Z: 11.09.06	Tsilkani, second home garden
<i>A. Cepa</i> L. C20	2147	03.06.04	/1 Z,/2 Z: 11.09.06	Tsilkani, home garden
<i>A. Cepa</i> L. C27	2154	04.06.04	/1 Z,/2 Z: 12.09.06	Ateni, home garden
„ <i>A. Cepa aggregatum</i> L. C27“	2181	09.05.05	/1 Z,/2 Z: 12.09.06	distr. Gori, vill. Tkviavi, home garden
<i>A. subvineale</i> Wendelbo	2205	11.07.06	/2 Z,/3 Z,/2 Br: Herbst 07	Trialeti mountain range, Tabatskuri lake c. 12 km SE Bakuriani, vicinity of vill. Moliti, moist meadow with small perennials
<i>A. flavum</i> L.	2208	13.07.06	/1 Z: Herbst 07	SE vicinity of Tbilisi, dry slopes near the main road 3 km from village Lilo to Sartichala, ruderal slope near a former road
<i>A. atrovioleaceum</i> Boiss.	2209	13.07.06	Z1: Herbst 07	margin of a field area near the road to Gombori c. 10 km from Tbilisi airport in direction to Ujarma, dry meadow
<i>A. rotundum</i> L.	2213	13.07.06	/1 Z,/2 Z: Herbst 07	Gombori Mts., slopes near the road from vill. Gombori up to the Gombori pass, among large perennials
<i>A. leucanthum</i> K. Koch.	2215	14.07.06	/1 Z: Herbst 07	Mashavera valley, rock slopes near the road between Kazreti and Didi-Dmanisi, rock terraces of lava rocks
<i>A. rupestre</i> Stev.	2222	17.07.06	Z2: Herbst 07	Tani river valley c. 15 km S Gori, vill. Didi-Ateni, rock near Sioni church, steep S-exposed rock area, in clefts
<i>A. rupestre</i> Stev.	2228	18.07.06	Z1: Herbst 07	premountains of Great Caucasus, limestone rock near the road in the Tsenitskali valley above village Zubi, on soil terraces among perennials
<i>A. globosum</i> M.Bieb. ex DC.	2233	21.07.06	/2 Z: Herbst 07	premountains of Great Caucasus, limestone rocks near the road (with waterfall, direction to Tkibuli) c. 600 m below pass Nakerala, SE exposed, on rock terraces
<b>Proben aus Uzbekistan von 2003-2009</b>				

# 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>A. turkestanicum</i> Regel	4143	26.05.03	Z1, Z2: 19.05.09	Tamerlan gate 5 km south of Jizzakh, limestone rocks in S exposition, in the clefts and on terraces
<i>A. cupuliferum</i> Regel <i>ssp. cupuliferum</i>	4199	05.05.05	/1 Z: 05.09.06	Nuratau Mts., above village Uhum (field station), S exposed dry slate slopes
<i>A. jodanthum</i> Vved.	4204	06.05.05	/1 Z,/2 Z: 05.09.06	Nuratau Mts., height N village Uhum, N exposed slopes with bushes
<i>A. altissimum</i> Regel	4206	06.05.05	Z1, Z2: 10.07.08	Nuratau Mts., c. 3 km above village Uhum (field station), in the shadow under trees and bushes
<i>A. praemixtum</i> Vved.	4208	06.05.05	/1 Z,/2 Z: 22.02.08	Nuratau Mts., valley Gordara, c. 5 km E village Old Farish, clefts and terraces of limestone rocks in northern exposition
<i>A. furkatii</i> R.M. Fritsch	4209	09.05.05	/1 Z: 04.09.06	Chatkal Mts., above village Sukok, 50 km eastern Tashkent, southern rocky slope, steppe meadow
<i>A. tashkenticum</i> F.O. Khass. et R. M. Fritsch.	4211	09.05.05	/2 Z: 01.09.06	Chatkal Mts., above village Sukok, 50 km E Tashkent, E exposed slope, steppe meadow
<i>A. eriocoleum</i> Vved.	4212	09.05.05	/2 Z: 01.09.06	Chatkal Mts., above village Sukok, 50 km E Tashkent, N exposed stony slope
<i>A. costatovaginatatum</i> Kamelin et Levichev	4213	09.05.05	/1 Z: 01.09.06	Chatkal Mts., above village Sukok, 50 km E Tashkent, S exposed rocky slope
<i>A. talassicum</i> Regel	4217	09.05.05	/2 Z: 31.08.06	Chatkal Mts., above village Sukok, 50 km E Tashkent, NW exposed slope among limestone rocks
<i>A. tschimganicum</i> O. Fedtsch. s. str.	4218	09.05.05	/1 Z,/2 Z: 31.08.06	Chatkal Mts., above village Sukok, 50 km E Tashkent, NE exposed slope among limestone rocks
<i>A. filidens</i> Regel	4223	12.05.05	/1 Z,/2 Z: 31.08.06	Pskem Mts., nearby village Nanaj, valley Aksarsaj, SE exposed stony slope
<i>A. jodanthum</i> Vved.	4224	12.05.05	/2 Z: 31.08.06	Pskem Mts., nearby vill. Nanaj, valley Aksarsaj, SE exposed stony slope among small shrubs

## 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
„ <i>A. stipitatum</i> Regel“	4238	01.06.06	/2 Z: Herbst 07	Kugitang Mts., in a garden of the village Upper Panjob, under fruit trees
<i>A. jesdianum</i> subsp. <i>Angustitepolum</i> F.O. Khass. et R.M. Fritsch	4241	02.06.06	Z2: Herbst 07	Kugitang Mts., W exposed slopes above vill. Panjob, in the shadow under <i>Juniperus</i> and rocks
<i>A. alexeianum</i> Regel	4242	04.06.06	Z1, Z2: Herbst 07	Turkestan Mts., Zomin valley above the highest sanatorium, among rocks, in SE exposition
<i>A. taeniopetalum</i> M. Popov & Vved.	4246	04.06.06	Z2: Herbst 07	Turkestan Mts., Zomin valley below the highest sanatorium, N exposed rock terraces
<i>A. suworowii</i> Regel	4247	04.06.06	/1 Z, /2 Z (1): 17.04.08 /1 Z, /2 Z (2): 03.06.08	Turkestan Mts., Zomin valley, village Duoba, along the grassy margin of cemetery
<i>A. karataviense</i> Regel	4248	06.06.06	Z1: Herbst 07	Pskem Mts., Aksarsai near village Nanay, S exposed limestone rubble slope
<i>A. furkatii</i> R.M. Fritsch	4249	06.06.06	Z1: Herbst 07	Pskem Mts., Aksarsai near village Nanay, in a cleft of a limestone rock
<i>A. tashkenticum</i> F. O. Khass. et R.M. Fritsch.	4250	06.06.06	Z1, Z2: Herbst 07	Pskem Mts., Aksarsai near village Nanay, loamy slopes and rock terraces with large perennials
<i>A. jodanthum</i> Vved.	4252	06.06.06	Z1: Herbst 07	Pskem Mts., left tributary to Aksarsai near village Nanay, limestone outcrop, in horizontal clefts
„ <i>A. malguzaricum</i> in ed“	4272	20.03.09	Z1, Z2: 27.05.09	Top of Timur Gate, in clefts
„ <i>A. suworowii</i> Regel“	4276	23.03.09	Z2: 07.04.09	very common in the whole area at ruderal places
„ <i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.“	4281	15.05.09	Z1, Z2: 18.06.09	in narrow lime stone clefts, west exposition
„ <i>A. verticillatum</i> Regel“	4284	17.05.09	Z1, Z2: 19.06.09	loamy meadow (loess) between Pistacea trees, east exposition
„ <i>A. nevskianum</i> Vved.“	4286	17.05.09	Z1, Z2: 25.06.09	rubble slope (lime stone and other sediment stones), south exposition
„ <i>A. nevskianum</i> Vved.“	4288	18.05.09	Z1, Z2: 25.06.09	rubble slope (lime stone and further sediment stones), south exposition
„ <i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.“	4289	18.05.09	Z1, Z2: 27.05.09	rubble slope (lime stone and other sediment stones), south exposition

# 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
„ <i>A. rosenorum</i> R. M. Fritsch“	4293	19.05.09	Z1, Z2: 25.06.09	loamy soil under bushes at the side of a creek, west exposition
<b>Proben aus Tadschikistan von 2003-2006</b>				
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	6077	27.04.03	Z1, Z2: 08.05.08	slopes between sandstone rocks, different exposition, rich soil
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	6129	22.06.04	Z5, Z6: 21.02.08	Varzob valley about 47 km N Dushanbe, western exposition, sandy slope with big granitic stones
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	6135	24.06.04	Z1, Z2: 16.05.08	W steep slopes E Iskanderkul lake left side of Saritag river Mt. Qozkhona, limestone slopes in S exposition with high perennials and scattered shrubs
<i>A. carolinianum</i> DC.	6161	28.06.04	/1 Z, /2 Z: 31.08.06	W side of the end of 7th lake, W exposed slope among <i>Rosa</i> , <i>Berberis</i> and perennials
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	6182	10.07.05	Z1, Z2: 22.02.08	Karategin range, Obi-Garm valley, very rocky slopes nearby the road near Takhak, W and S exposition
<i>A. jodanthum</i> Vved.	6183	10.07.05	/1 Z, /2 Z: 20.10.06	Karategin range, Obi-Garm valley, very rocky slopes near the road nearby Takhak, W and S exposition
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	6186	10.07.05	D Z1, D Z2: 14.02.08 /1 Z, /2 Z: 22.02.08	Peter I. range, valley of Obikhingou river 4 km above Labijara, S exposed rocky slope
„ <i>A. fedschenkoanum</i> Regel“	6197	11.07.05	/1 Z: 25.10.06	Darvaz range, near the way to Khoburabot about 1 km northern pass, spring meadow near the road
<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	6200	12.07.05	Z1, Z2: 19.02.08	Darvaz range, road from pass Khoburabot between Robot and soldier post, steep limestone slope with rocks in S exposition
„ <i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.“	6205	14.07.05	Z1, Z2: 14.05.08	Vanch range, Yasgulem valley, gorge Vienzor near vill. Jamag, stony north facing slopes
<i>A. vallivanchense</i> R.M. Fritsch et Friesen	6206	17.07.05	/1 Z, /2 Z: 20.10.06	Vanch valley, N slopes of Vanch range, Mt. Zog, N exposed steep slope with large perennials

# 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>Allium oreotadzhikorum</i> R.M. Fritsch	6207	17.07.05	/2 Z: 25.10.06	Vanch valley, N slopes of Vanch range, Mt. Zog, crest of a micaceous slate area
<i>A. carolinianum</i> DC.	6208	17.07.05	/2 Z: 20.10.06	Vanch valley, N slopes of Vanch range, Mt. Zog, N facing slope, in rock clefts and on terraces, also among grasses on the slope
<i>Allium oreotadzhikorum</i> R.M. Fritsch	6220	23.07.05	/1 Z: 25.10.06	Darvaz range, Khumbov canyon, canyon Ganjurak opposite to vill. Gshun, N exposed rocks, in clefts
<i>A. barsczewskii</i> Lipsky	6222	24.07.05	/1 Z: 26.10.06	Darvaz range, Khumbov canyon, village Gshun, small canyon Osiobdara, S exposed stony slope, among high perennials
<i>A. carolinianum</i> DC.	6223	24.07.05	/1 Z, /2 Z: 20.10.06 /2 Blätter: 26.10.06	Darvaz range, Khumbov canyon, village Gshun, small canyon Osiobdara, S exposed stony slope, among high perennials
„ <i>A. fedtschenkoanum</i> Regel“	6224	24.07.05	/1 Z, /2 Z: 24.10.06	Darvaz range, Khumbov canyon, village Gshun, small canyon Osiobdara, special area of water spring, independent of exposition
<i>A. jodanthum</i> Vved.	6234	24.06.06	/2 Z: 18.10.06	Peter I. range, Obikhingou valley c. 5 km east of the union with Surkhob river, steep S-exposed stony-loamy slope
„ <i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.“	6236	25.06.06	Z1, Z2: 15.05.08	Peter I. range, Obikhingou valley, SE exposed slopes E of Khipshon village around Chashma-i-garm, among bushes
<i>A. macleanii</i> J.G. Baker	6240	25.06.06	/1 Z, /2 Z: 06.12.06	Peter I. range, Obikhingou valley, slopes near road E village Lyangar, SE exposed rocky-stony slope
<i>A. barsczewskii</i> Lipsky	6245	26.06.06	/2 Z: 19.10.06	Darvaz mountain range, massiv above village Naigu S of river Obimazor, N exposed slope with high perennials
<i>A. barsczewskii</i> Lipsky	6255	29.06.06	/1 Z: 13.10.06	Darvaz range, Obikhingou valley, place Zaki Khirsadara, slopes above village Mionadu, rock outcrops in N exposition

## 7. Anhang

<b>Botanischer Name</b>	<b>Proben Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>A. macleanii</i> J.G. Baker	6256	30.06.06	/1 Z./2 Z: 24.08.07	Darvaz range, slopes above vill. Mionadu, place Zaki Khirsdara, rocky-loamy slope, SW-exposed
„ <i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.“	6259	01.07.06	Z1, Z2: 21.08.08	Peter I. range, Obikhingou valley, Surkhbini rock along the road 2 km above village Rubanol, SE exposed red sandstone rock
„ <i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.“	6261	01.07.06	Z1, Z2: 25.06.09	Peter I. range, Obikhingou valley, slopes along the road below vill. Kaftanguzar, SE-exposed limestone slope

### Proben aus IPK Gatersleben

<b>Botanischer Name</b>	<b>Tax Nummer</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>Allium rosenorum</i> R.M. Fritsch	0653	Sommer 2008	Z8: 07.11.08	living plant collection, IPK Gatersleben
<i>Allium siculum</i> Lindl.	5354	Sommer 2006	Z2: Dez. 07	living plant collection, IPK Gatersleben
<i>Allium siculum</i> Lindl.	0093	Sommer 2006	Z1: Dez. 07	living plant collection, IPK Gatersleben
<i>Allium siculum</i> Lindl.	0098	Sommer 2006	Z8: Dez. 07	living plant collection, IPK Gatersleben
<i>Allium stipitatum</i> Regel	0436	Sommer 2008	09.01.09, 20.05.09, 03.07.09 Strukturaufklärung	living plant collection, IPK Gatersleben

### Pilzproben

<b>Botanischer Name</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Datum der Sammlung</b>	<b>Datum der Extraktion</b>	<b>Ort der Sammlung</b>
<i>Marasmius alliaceus</i> Jacq.	Pilz	20.09.08	/1, /2: 24.10.08	Wald von Bad Endbach, Nähe Parkplatz, 50°45 N, 8°29 E

## 7.2 Prozentualer Anteil der quantifizierbaren Substanzen an der Einwaage der Proben

Auf den folgenden Seiten sind die, der Diskussion der Gehalte zugrunde liegenden, Daten aufgeführt.

Die einzelnen Acc.No. wurden mit einem Code versehen um die Einordnung in die verschiedenen Untergattungen und Sektionen zu vereinfachen.

Ein Beispiel ist 1063/1 **Z 1a**.

Das **Z** steht für Zwiebel. Das bedeutet dieser Extrakt wurde aus einer Zwiebel gewonnen.

Die hintere **1** steht für die Untergattung *Melanocrommyum*.

Das **a** steht für die Sektion *Acanthoprason*.

Folgende Einordnung wurde durchgeführt:

- 1     *Melanocrommyum*
  - a     *Acanthoprason*
  - b     *Acropetala*
  - c     *Asteroprason*
  - d     *Compactoprason*
  - e     *Kaloprason*
  - f     *Megaloprason*
  - g     *Melanocrommyum*
  - h     *Miniprason*
  - i     *Procerallium*
  - j     *Pseudoprason*
  - k     *Regeloprason*
  - l     *Stellata*
  - m     *Verticillata*
  
- 2     *Cepa*
  - a     *Annuloprason*
  - b     *Cepa*
  - c     *Cepa*-Kulturformen



## 7. Anhang

- 3     *Allium*  
a     *Allium*  
b     *Avulsea*  
c     *Codonoprasum*  
d     *Mediasia*  
e     *Multicaula*

- 4     *Nectaroscordum*  
a     *Nectaroscordum*

- 5     *Reticulobulbosa*  
a     *Campanulata*  
b     *Scabriscapa*

- 6     *Polyprason*  
a     *Falcatifolia*  
b     *Oreiprason*

- Z     Zwiebel  
Bl     Blüten  
T     zusätzlich getrocknete Blüten  
Blä   Blätter  
ST    Stängel

Ein X steht für eine vorläufige Einordnung in eine Untergattung oder Sektion

Ein \* steht für eine vorläufige Zuordnung zu einer bestimmten Art

### Abkürzungen der analysierten Stoffe

- Asp     Asparaginsäure  
Glu     Glutaminsäure  
GHIA    Gamma-Glutamyl-Homoisoalliin  
GPC     Gamma-Glutamyl-S-(X-Propenyl)-Cysteinsulfoxid  
Asn     Asparagin  
His     Histidin  
Gln     Glutamin  
Me     Methiin  
Ser     Serin  
Pyri-CSO   S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid  
Arg     Arginin  
Thr     Threonin

## 7. Anhang

A	Alliin
IA	Isoalliin
Ma	Marasmin
DGHIA	Desoxo-Gamma-Glutamyl-Homoisoalliin
Tyr	Tyrosin
Ala	Alanin
P	Propiin
Pyro-CSO	S-(3-Pyrrolyl-)-Cysteinsulfoxid
HIA	Homoisoalliin
B	Butiin
Val	Valin

Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GHIA	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Tax 0093 Z1 4a	0,0259	4,5	0,0530	1,8	0,7772	3,1	-	-	0,1167	0,2	0,0131	7,9	0,1955	0,6	0,1397	1,1	0,0739	9,4	-	-
Tax 0098 Z7 4a	0,0266	2,0	0,0238	4,4	0,9959	4,0	-	-	0,2198	7,7	0,0298	20,4	0,1610	2,1	0,2551	2,7	0,1700	3,2	-	-
Tax 0098 Z8 4a	0,0280	1,9	0,0452	3,3	0,7899	1,4	-	-	0,2113	1,3	0,0404	4,9	0,3133	6,1	0,3455	1,6	0,1847	5,1	-	-
Tax 0653 Z8 1i	0,0252	1,8	0,0544	4,4	-	-	-	-	0,0308	9,4	0,0071	3,8	0,0652	9,4	0,0092	5,7	0,0234	3,0	-	-
Acc.No. 1008 Z2 2b*	0,0160	11,4	0,0721	9,6	-	-	0,3694	5,2	0,0591	3,4	0,0987	15,4	0,2331	7,4	0,1905	5,6	0,0336	12,7	-	-
Acc.No. 1023 Z1 2b	0,0029	9,6	0,0193	4,0	-	-	0,0541	3,5	0,0037	9,2	0,0032	0,9	0,0066	4,7	0,0085	2,6	0,0021	3,4	-	-
Acc.No. 1023 Z2 2b	0,0025	3,2	0,0175	0,3	-	-	0,0384	0,3	0,0166	3,7	0,0052	2,0	0,0101	5,2	0,0075	6,1	0,0020	3,9	-	-
Acc.No. 1054/1 Z 1a	0,0140	1,2	0,0332	0,4	-	-	-	-	0,0250	4,8	0,0125	1,5	0,0819	1,0	0,5217	0,7	0,0102	2,1	-	-
Acc.No. 1054/2 Z 1a	0,0149	1,6	0,0359	1,4	-	-	-	-	0,0407	1,8	0,0207	2,1	0,1665	2,9	0,4739	1,5	0,0333	6,4	-	-
Acc.No. 1060/2 Z 1a	0,0163	0,7	0,0263	2,5	-	-	-	-	0,1125	5,5	0,0095	7,4	0,1506	1,1	0,1234	0,7	0,0218	2,9	-	-
Acc.No. 1062/1 Z 1a	0,0174	0,8	0,0211	2,3	-	-	-	-	0,0290	1,2	0,0356	3,4	0,0695	1,2	0,1672	1,3	0,0491	1,3	-	-
Acc.No. 1062/2 Z 1a	0,0079	4,8	0,0148	3,6	-	-	-	-	0,0055	12,6	0,0100	4,0	0,0513	5,0	0,1230	3,6	0,0266	3,6	-	-
Acc.No. 1063/1 Z 1a	0,0444	6,2	0,0614	0,1	-	-	-	-	-	-	0,0296	4,1	0,1608	1,3	0,1937	0,5	-	-	-	-
Acc.No. 1063/2 Z 1a	0,0238	0,8	0,0442	5,8	-	-	-	-	0,0153	0,7	0,0153	17,7	0,1192	2,5	0,1785	0,5	0,0171	12,8	-	-
Acc.No. 1064/1 Z 1a	0,0142	1,3	0,0281	1,2	-	-	-	-	0,0203	1,4	-	-	0,0408	0,2	0,3004	0,3	-	-	-	-
Acc.No. 1064/2 Z 1a	0,0221	1,3	0,0280	2,3	-	-	-	-	0,0375	2,0	0,0137	10,4	0,0447	0,7	0,2323	0,8	0,0107	5,2	-	-
Acc.No. 1067/1 Z 3b	0,0302	1,2	0,0673	0,8	-	-	-	-	0,1012	0,5	-	-	0,1335	1,7	0,1690	2,2	-	-	-	-
Acc.No. 1067/2 Z 3b	0,0197	13,1	0,0965	19,5	-	-	-	-	0,1006	6,1	0,0294	40,7	0,1383	4,4	0,1124	1,7	-	-	-	-
Acc.No. 1069/1 Z 3b	-	-	0,0673	14,3	-	-	-	-	0,0830	12,4	0,0298	18,3	0,0381	8,0	0,0246	17,5	-	-	-	-
Acc.No. 1069/2 Z 3b	0,0286	1,1	0,0556	0,3	-	-	-	-	0,0690	3,5	0,0729	1,2	0,0607	2,0	0,3046	0,7	-	-	-	-
Acc.No. 1070/1 Blä 3a	-	-	0,3080	2,6	-	-	-	-	0,3618	0,2	0,0299	3,4	0,4331	0,4	0,4315	0,2	0,0430	0,9	-	-
Acc.No. 1070/2 Blä 3a	-	-	0,5446	1,6	-	-	-	-	0,3308	7,6	0,0766	2,2	0,5108	0,5	0,3982	0,5	0,0675	1,8	-	-
Acc.No. 1081/1 Z 3a*	0,0319	1,3	0,0429	0,5	-	-	-	-	0,1759	1,1	0,0214	5,3	0,1964	1,7	0,9732	1,3	0,0037	2,6	-	-
Acc.No. 1081/2 Z 3a*	0,0203	12,3	0,0370	4,7	-	-	-	-	0,1055	12,4	0,1042	4,8	0,0742	9,8	0,6673	4,8	0,0722	4,8	-	-
Acc.No. 1083/1 Z 3a	0,0103	3,5	0,0341	0,8	-	-	-	-	0,1162	0,3	0,0212	2,9	0,2114	2,6	0,3373	2,4	0,0233	7,9	-	-
Acc.No. 1086/2 Z 1i	0,0174	5,1	0,0478	2,8	-	-	-	-	0,0209	5,7	0,0147	8,9	0,0669	5,7	0,0443	5,4	0,0433	4,8	0,1429	2,6
Acc.No. 1087/1 Z 3a	0,0056	9,2	0,0267	4,3	-	-	-	-	0,0449	4,1	0,0228	3,7	0,2609	2,4	0,1589	2,4	0,0175	13,3	-	-
Acc.No. 1087/2 Z 3a	0,0189	2,2	0,0349	1,1	-	-	-	-	0,0321	9,2	0,0178	8,5	0,0478	1,8	0,0356	1,4	0,0260	4,6	-	-
Acc.No. 1088/1 Z 3a	0,0081	3,5	0,0161	4,0	-	-	-	-	0,0409	4,7	0,0095	4,3	0,0530	4,3	-	-	0,0069	4,7	-	-
Acc.No. 1090/2 Z 1i	0,0262	3,4	0,0662	1,5	-	-	-	-	0,0160	3,5	-	-	0,0599	2,0	0,0452	1,0	0,0414	1,1	0,2222	1,3
Acc.No. 1093/1 Z 1a	0,0128	2,4	0,0252	1,6	-	-	-	-	0,0436	2,7	0,0001	19,9	0,0397	0,9	0,0938	1,7	-	-	-	-
Acc.No. 1093/2 Z 1a	0,0138	8,9	0,0326	8,9	-	-	-	-	0,0438	2,0	0,0063	9,4	0,0454	10,8	0,0809	4,0	0,0161	8,9	-	-
Acc.No. 1095/2 Z 1j	0,0247	3,1	0,0381	1,6	-	-	-	-	0,1134	1,2	-	-	0,0768	1,3	0,0895	1,0	0,0256	2,7	-	-
Acc.No. 1098/1 Z 3a	0,0059	2 Werte	0,0160	2 Werte	-	-	-	-	0,0879	2 Werte	0,0646	2 Werte	0,0714	2 Werte	-	-	0,0152	2 Werte	-	-

Tab. 7.2: prozentualer Anteil der quantifizierbaren Substanzen an der Einwaage der Proben

## 7. Anhang

Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GH/A	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Acc.No. 1107/2 Z 1j	0,0371	0,9	0,0702	0,5	-	-	-	-	0,0733	2,0	0,0174	9,0	0,1787	0,9	0,0228	0,5	0,0387	0,8	-	-
Acc.No. 1110/1 Blä 1j	0,0153	1,6	0,0717	2,2	-	-	-	-	0,0347	1,8	0,0035	10,5	0,1561	1,4	0,1594	1,5	0,0361	5,5	-	-
Acc.No. 1110/2 Z 1j	0,0163	1,4	0,0546	1,0	-	-	-	-	0,0297	3,5	0,0135	6,3	0,0641	1,0	0,0856	1,2	0,0337	2,8	0,1655	3,5
Acc.No. 1112/1 Z 1a	0,0000		0,0112	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0744	0,3	0,1640	0,4	-	-	-	-
Acc.No. 1126/2 Z 3a	0,0162	13,4	0,0290	10,0	-	-	-	-	0,0169	11,6	0,0080	20,7	0,1039	2,5	-	-	0,0210	1,6	-	-
Acc.No. 1127/2 Blä 3aX*	0,0527	2 Werte	0,1195	0,4	-	-	-	-	0,1057	7,3	-	-	0,8058	1,2	0,1112	0,5	0,0723	8,3	-	-
Acc.No. 1129 Z 5 2b*	0,0138	4,9	0,1104	0,7	-	0,2019	1,4	0,0173	5,2	0,0120	8,6	0,2578	1,5	0,2087	1,6	0,0172	20,6	-	-	-
Acc.No. 1129 Z 6 2b*	0,0135	2,7	0,0822	0,5	-	0,1273	1,1	0,0274	3,6	0,0060	11,8	0,1415	0,6	0,0047	8,1	0,0485	2,2	-	-	-
Acc.No. 1133/2 Blä 5a*	0,1509	2,5	0,6910	0,1	-	-	-	-	0,1721	1,2	-	-	0,4874	1,4	1,9858	0,1	0,0751	4,6	-	-
Acc.No. 1133/2 Z 5a*	0,0156	10,0	0,0120	7,3	-	-	-	-	0,0742	0,5	0,1627	1,3	0,2564	0,4	3,3756	0,4	-	-	-	-
Acc.No. 1139/1 Bl 3e	0,0167	5,2	0,0543	5,6	-	-	-	-	0,0464	3,7	-	-	0,1705	2,3	0,0614	3,4	0,0355	8,6	-	-
Acc.No. 1139/2 Bl 3e	0,0138	1,2	0,0466	2 Werte	-	0,0152	13,7	0,0519	2,1	-	-	-	0,1903	1,4	0,0450	4,2	0,0558	8,9	-	-
Acc.No. 1141/1 Bl 3c	0,0316	11,3	0,0720	5,8	-	-	-	-	0,0922	5,4	0,0190	1,0	0,2806	2,7	0,3207	3,6	0,0305	1,7	-	-
Acc.No. 1141/1 Bl 3c	0,0312	0,6	0,0651	0,3	-	-	-	-	0,0606	0,4	0,0050	8,1	0,1167	0,1	0,1064	0,3	0,0094	1,6	-	-
Acc.No. 1142/1 Z 1a	0,0360	1,6	0,1030	0,6	-	-	-	-	0,1356	1,5	0,0187	2,6	0,1272	1,7	0,0337	4,0	0,0225	3,5	-	-
Acc.No. 1142/2 Bl 1a	0,0019	1,9	0,0046	2,1	-	-	-	-	0,0017	9,3	0,0024	9,1	0,0040	5,8	0,0048	8,0	0,0019	4,2	-	-
Acc.No. 1143 Z 5b	0,0200	2,7	0,0372	0,7	-	-	-	-	0,0477	0,6	0,0084	1,2	0,0616	1,2	0,0163	4,8	0,0324	4,2	-	-
Acc.No. 1143/1 Rhl 5b	0,0138	0,8	0,0262	0,8	-	-	-	-	0,0074	4,8	0,0177	2,9	0,0051	11,0	0,0132	9,2	0,0236	9,2	-	-
Acc.No. 1144/2 St 3a*	0,0316	1,1	0,0577	7,8	-	-	-	-	0,1116	1,5	0,0206	9,8	0,0620	4,5	-	-	0,0282	4,0	-	-
Acc.No. 1145 Z 2 1a	0,0817	0,4	0,0865	0,3	-	-	-	-	0,0961	5,0	0,0353	1,7	0,0857	0,4	0,0700	1,0	0,0364	0,9	-	-
Acc.No. 1145/1 Bl 1a	0,0206	3,9	0,0473	3,6	-	-	-	-	0,0197	5,6	0,0020	6,1	0,0304	3,2	0,0190	1,9	0,0222	2,7	-	-
Acc.No. 1146 Z 1 3b*	0,0194	1,0	0,0741	1,0	-	-	-	-	0,0429	0,4	0,0209	4,6	0,1113	0,7	0,0673	1,1	0,0345	0,9	-	-
Acc.No. 1146 Z 2 3b*	0,0190	3,3	0,0978	0,7	-	-	-	-	0,0788	1,0	0,0379	2,8	0,2420	1,0	0,1132	0,8	0,0310	2,2	-	-
Acc.No. 1148 Z 1 1g	0,0430	0,7	0,0489	0,6	-	-	-	-	0,0978	4,9	0,0347	1,7	0,0577	0,5	0,1211	0,6	0,0335	0,9	-	-
Acc.No. 1148/1 Bl 1g	0,0635	1,0	0,0442	5,8	-	-	-	-	0,1817	1,3	-	-	0,1104	1,9	0,0559	2,1	0,0626	3,3	-	-
Acc.No. 1149 Z 2 1a	0,0110	1,4	0,0095	1,7	-	-	-	-	0,0381	3,7	0,0014	9,1	0,0159	1,1	0,0334	0,8	0,0076	1,9	-	-
Acc.No. 1150/1 St 3a	0,0295	5,1	0,0289	4,8	-	-	-	-	0,0416	10,4	-	-	0,0354	3,5	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 1151 Z 1 3cX*	0,0487	2,2	0,0687	1,9	-	-	-	-	0,1740	2,7	0,0688	2,4	0,4510	6,2	0,9632	2,2	0,0965	2,8	-	-
Acc.No. 1151 Z 2 3cX*	0,0307	6,2	0,0470	0,7	-	-	-	-	0,2072	2,4	0,0189	12,2	0,2107	4,5	0,5694	6,4	0,0639	3,3	-	-
Acc.No. 1152 Z 1 3a	0,0202	7,6	0,0607	2,9	-	-	-	-	0,0711	1,6	-	-	0,0183	2,8	0,0170	3,9	0,0045	9,1	-	-
Acc.No. 1153 D Z 1 1a	0,2301	2,4	0,1781	3,8	-	-	-	-	0,4344	2,2	0,0293	9,5	0,5125	1,4	0,7589	3,4	0,3120	11,5	-	-
Acc.No. 1153 D Z 2 1a	0,0920	2,3	0,1442	2,8	-	-	-	-	0,5919	0,5	0,0177	2,0	0,4829	0,9	0,1186	0,9	0,1861	1,1	-	-
Acc.No. 1153 Z 1 1a	0,0647	1,5	0,0974	1,0	-	-	-	-	0,3043	1,2	0,0405	3,3	0,1634	1,3	0,1038	1,5	0,0588	2,3	-	-
Acc.No. 1153 Z 2 1a	0,0880	0,9	0,0740	4,4	-	-	-	-	0,1483	2,0	0,0252	1,9	0,1491	0,6	0,4254	3,0	0,0695	8,7	-	-

# 7. Anhang

Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GHIA	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Acc.No. 1154 Z1 1a	0,0941	2,9	0,1428	0,7	-	-	-	-	0,7752	0,4	0,1045	4,5	0,3478	0,6	0,3489	2,2	0,1766	4,5	-	-
Acc.No. 1154 Z2 1a	0,1029	1,0	0,1156	1,1	-	-	-	-	0,2719	0,5	0,0224	2,7	0,1810	0,7	0,1602	2,2	0,1012	2,2	-	-
Acc.No. 1155 Z1 1a	0,0404	1,3	0,0452	1,9	-	-	-	-	1,1971	0,5	0,0461	0,4	0,1097	0,7	0,2947	0,7	0,0318	9,8	-	-
Acc.No. 1155 Z2 1a	0,0377	1,3	0,0422	1,9	-	-	-	-	0,4121	0,8	0,0622	7,3	0,2767	0,9	0,5736	0,7	0,0639	2,4	-	-
Acc.No. 1156 Z2 1*	0,0624	1,7	0,1035	1,5	-	-	-	-	0,2075	1,5	0,0321	4,8	0,2136	1,7	0,3043	1,0	0,0993	4,9	-	-
Acc.No. 1156/1 Z 1*	0,0588	2,8	0,1054	2,3	-	-	-	-	0,1710	2,9	0,0317	3,9	0,2092	2,2	0,2902	3,3	0,0979	1,5	-	-
Acc.No. 1157 Z1 4a*	0,0293	1,2	0,0924	1,6	-	-	-	-	0,1973	1,3	0,0240	1,4	0,4846	1,2	0,1449	1,4	0,0809	2,2	-	-
Acc.No. 1157 Z2 4a*	0,0232	1,3	0,0432	0,4	-	-	-	-	0,0320	0,3	0,0070	2,9	0,0840	0,2	0,0738	0,9	0,0164	0,5	-	-
Acc.No. 1158 Z1 1*	0,0238	2,9	0,0603	3,4	-	-	-	-	0,1726	1,1	0,0104	4,1	0,1455	1,2	0,1390	0,7	0,0375	4,0	-	-
Acc.No. 1158 Z2 1*	0,0487	2,3	0,0775	1,9	-	-	-	-	0,2103	1,8	0,0273	2,9	0,1594	1,8	0,2191	2,9	0,0432	2,2	-	-
Acc.No. 1159 Z2 3a*	0,0370	3,7	0,0801	0,8	-	-	0,0269	3,9	0,1598	5,0	0,0631	2,8	0,1256	6,9	0,2955	1,2	0,0762	5,2	-	-
Acc.No. 1160 Z1 1a	0,0649	0,8	0,0967	0,9	-	-	-	-	0,3621	0,5	0,0215	0,9	0,1999	0,5	0,1210	1,2	0,0630	1,6	-	-
Acc.No. 1171 Z1 3X	0,0270	4,0	0,0845	1,7	-	-	-	-	0,1183	0,8	0,0398	4,3	0,4245	2,8	-	-	0,2067	2,6	-	-
Acc.No. 1171 Z2 3X	0,0184	1,0	0,0588	4,6	-	-	-	-	0,1683	1,5	0,0317	8,5	0,2520	4,9	-	-	0,1185	2,5	-	-
Acc.No. 1172 Z1 1i	0,0490	2,1	0,0629	1,9	-	-	-	-	0,1524	2,4	0,0211	3,2	0,1482	1,1	0,1027	3,8	0,0368	6,3	-	-
Acc.No. 1172/2 Z 1i	0,0558	0,4	0,0747	3,2	-	-	-	-	0,0877	2,3	0,0061	3,0	0,1015	1,9	0,0410	16,7	0,0399	3,5	-	-
Acc.No. 1173 Z1 4a*	0,1243	5,2	0,1614	6,2	-	-	-	-	0,1468	2,9	0,0177	6,5	0,0935	4,5	0,0357	8,7	0,0506	7,6	-	-
Acc.No. 1173 Z2 4a*	0,0282	10,4	0,0572	9,8	-	-	-	-	0,1409	11,7	0,0218	10,6	0,3737	12,5	0,2028	11,0	0,0833	13,1	-	-
Acc.No. 1174 Z2 3a	0,0120	12,6	0,0224	12,0	-	-	-	-	0,0496	13,8	0,0193	14,3	0,1279	11,5	0,1795	10,7	0,0445	9,2	-	-
Acc.No. 1176 Z2 3a*	0,0213	1,5	0,0388	0,7	-	-	-	-	0,0695	3,8	0,0140	4,5	0,1291	5,0	0,0444	4,7	-	-	-	-
Acc.No. 1178 Z1 1*	0,0114	0,7	0,0343	0,3	-	-	-	-	0,0015	2,7	0,0059	2,9	0,0082	0,2	0,0276	0,4	0,0115	4,2	-	-
Acc.No. 1178 Z2 1i	0,0426	1,6	0,0890	2,2	-	-	-	-	0,0801	0,4	0,0206	2,7	0,1163	0,5	0,0766	1,9	0,0567	3,3	-	-
Acc.No. 1180 Z2 1i	0,1119	1,0	0,2303	6,7	-	-	-	-	0,3952	2,1	0,0747	5,6	0,2394	5,0	0,1865	2,9	0,0983	2,6	-	-
Acc.No. 1181/1 T 1j	0,0373	0,2	0,1049	1,5	-	-	-	-	0,0691	1,0	0,0082	8,5	0,1802	1,8	0,0927	1,3	0,0231	7,7	-	-
Acc.No. 1184 Z1 1a	0,0406	8,2	0,0600	4,8	-	-	-	-	0,2744	6,8	0,0414	3,3	0,1462	6,1	0,5666	5,1	0,0238	5,1	-	-
Acc.No. 1184 Z2 1a	0,1379	3,9	0,1161	5,4	-	-	-	-	0,4264	3,4	0,0455	4,5	0,1459	3,0	0,3008	2,7	0,0171	2,7	-	-
Acc.No. 1186/1 Z 4a	0,0304	1,8	0,0398	3,1	-	-	-	-	0,0579	2,3	0,0046	6,3	0,0494	1,3	0,1314	0,7	0,0094	8,8	-	-
Acc.No. 1186/2 Z 4a	0,0252	1,5	0,0739	2,7	-	-	-	-	0,3011	1,7	0,0131	15,2	0,2020	0,5	0,2709	0,2	0,0086	14,0	-	-
Acc.No. 1186/5 Z 4a	0,0099	3,6	0,0316	1,2	-	-	-	-	0,0078	1,7	0,0066	3,8	0,0236	0,5	0,1705	0,8	0,0175	1,8	-	-
Acc.No. 1186/6 Z 4a	0,0066	2,2	0,0227	0,2	-	-	-	-	0,0055	1,3	0,0198	1,6	0,0147	0,9	0,1390	0,5	0,0113	0,9	-	-
Acc.No. 1187/1 BI 1a	0,0104	1,3	0,0211	5,1	-	-	-	-	0,0354	1,7	0,0080	4,1	0,0266	2,4	0,0774	0,6	0,0217	6,1	-	-
Acc.No. 1187/2 BI 1a	0,0044	2,1	0,0086	1,7	-	-	-	-	0,0059	3,8	0,0037	5,4	0,0114	3,3	0,0572	3,0	0,0061	5,6	-	-
Acc.No. 1188/1 BI 1j	0,0067	1,0	0,0215	0,3	-	-	-	-	0,0060	2,9	0,0053	3,5	0,0349	1,0	0,0202	0,5	0,0123	0,8	-	-



Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GHIA	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Acc.No. 1188/2 BI 1]	0,0019	14,7	0,0124	2,6	-	-	-	-	0,0031	6,0	0,0046	3,6	0,0221	0,9	0,0112	0,8	0,0052	5,6	-	-
Acc.No. 1189 Z2 3a*	0,0186	1,4	0,0627	1,0	-	-	-	-	0,0668	1,2	0,0271	1,8	0,1515	0,9	0,0162	5,3	0,0311	3,7	-	-
Acc.No. 1190/1 Z 3X*	0,0237	1,2	0,0507	1,0	-	-	-	-	0,0453	2,5	0,0411	7,9	0,0199	8,6	0,7065	9,1	0,0151	3,0	-	-
Acc.No. 1190/2 Z 3X*	0,0177	0,5	0,0325	2,5	-	-	-	-	0,0598	0,5	0,0326	1,8	0,0152	3,4	0,6193	0,4	0,0277	5,2	-	-
Acc.No. 1191 Z1 3a	0,0852	3,8	0,1431	10,1	-	-	0,0240	17,6	0,2525	1,5	0,1261	9,4	0,3822	2,9	0,2820	5,3	0,1180	2,1	-	-
Acc.No. 1191 Z2 3a	0,0797	1,2	0,1573	2,1	-	-	0,0160	4,0	0,2708	2,6	0,0965	7,6	0,4135	0,5	0,2933	2,3	0,1170	1,2	-	-
Acc.No. 1194/1 BI 1a	0,0149	5,6	0,0337	1,8	-	-	-	-	0,0632	1,8	-	-	0,1057	0,5	0,0406	2,1	0,0333	1,0	-	-
Acc.No. 1194/1 T 1a	0,0390	3,3	0,0560	6,4	-	-	-	-	0,0927	5,2	0,0155	3,8	0,0580	2,0	0,0395	0,7	0,0446	2,9	-	-
Acc.No. 1194/2 BI 1a	0,0187	7,8	0,1371	3,3	-	-	-	-	0,0692	6,3	-	-	0,1633	7,6	0,0571	11,1	0,0743	10,5	-	-
Acc.No. 1195 Z1 3X*	0,0253	3,2	0,0326	3,5	-	-	-	-	0,1279	1,3	0,0553	3,6	0,0464	8,5	0,2815	2,1	0,0097	3,6	-	-
Acc.No. 1195 Z2 3X*	0,0268	0,5	0,0321	4,5	-	-	-	-	0,1215	0,7	0,0583	0,3	0,0522	1,4	0,2854	1,5	0,0306	4,0	-	-
Acc.No. 1196 Z1 3c	0,0083	14,9	0,0207	5,7	-	-	-	-	0,0119	0,9	0,0101	2,8	0,0532	2,7	0,3880	0,9	-	-	-	-
Acc.No. 1196 Z2 3c	0,0043	5,9	0,0108	0,9	-	-	-	-	0,0109	0,1	0,0102	1,6	0,0404	3,6	0,4005	0,6	-	-	-	-
Acc.No. 1198 Z1 1g	0,0119	0,7	0,0381	0,5	-	-	-	-	0,0091	4,0	0,0077	4,7	0,0187	5,6	0,0933	5,4	0,0171	4,4	-	-
Acc.No. 1198 Z2 1g	0,0166	1,6	0,0327	1,5	-	-	-	-	0,0193	4,6	0,0096	4,2	0,0277	2,8	0,0545	3,3	0,0230	3,8	-	-
Acc.No. 1198/1 T 1g	0,1002	4,0	0,1380	2,4	-	-	-	-	0,2166	1,8	-	-	0,1391	1,8	0,0718	1,5	0,0912	3,7	-	-
Acc.No. 1198/2 St 1g	0,0264	1,6	0,0719	4,4	-	-	-	-	0,0887	3,1	-	-	0,0539	1,8	-	-	0,0337	1,5	-	-
Acc.No. 1203 Z1 3cX*	0,0099	1,0	0,0210	1,8	-	-	-	-	0,0194	4,5	0,0045	9,7	0,0896	2,0	0,8170	2,5	0,0000	-	-	-
Acc.No. 1205/1 BI 5a*	0,0024	0,6	0,0064	0,5	-	-	-	-	0,0063	0,4	0,0045	2,9	0,0049	1,0	0,0780	0,3	0,0028	0,3	-	-
Acc.No. 1205/2 BI 5a*	0,0143	2,0	0,0473	3,9	-	-	-	-	0,0845	1,7	0,0313	2,7	0,0483	1,8	0,8454	0,3	0,0237	11,3	-	-
Acc.No. 1206/1 BI 1c	0,0179	1,0	0,0633	0,7	-	-	-	-	0,0334	1,9	0,0035	3,9	0,1029	0,5	0,1022	1,0	0,0477	5,3	-	-
Acc.No. 1206/1 T 1c	0,0585	1,5	0,0608	0,9	-	-	-	-	0,2392	0,5	-	-	0,0779	0,7	-	-	0,0615	1,2	-	-
Acc.No. 1206/2 Z 1c	0,0525	0,4	0,0575	1,9	-	-	-	-	0,0966	1,3	0,0047	8,3	0,0613	1,4	0,0517	10,4	0,0043	6,9	-	-
Acc.No. 1207 Z1 1a	0,0420	2,1	0,0502	1,9	-	-	-	-	0,0461	2,0	0,0125	15,4	0,0493	5,1	0,0451	5,5	0,0170	7,3	-	-
Acc.No. 1207/2 BI 1a	0,0287	0,9	0,0587	2,2	-	-	-	-	0,1110	1,1	0,0081	2,9	0,1346	0,7	0,1118	1,3	0,0808	2,9	-	-
Acc.No. 1208/1 BI 1c	0,0286	4,4	0,0427	3,9	-	-	-	-	0,0303	3,2	0,0075	5,1	0,0587	3,3	0,0767	3,2	0,0362	5,8	-	-
Acc.No. 1208/2 BI 1c	0,0233	1,0	0,0351	2,0	-	-	-	-	0,0444	1,9	-	-	0,1192	2,0	0,1263	1,3	0,0648	1,3	-	-
Acc.No. 1215 Z1 3a*	0,0253	3,1	0,0596	2,6	-	-	0,0327	2,5	0,4127	2,0	0,0722	5,5	0,0316	4,6	0,5090	3,9	0,0286	3,9	-	-
Acc.No. 1215 Z1 3a*	0,0693	2,0	0,1917	0,3	-	-	0,0000	0,4	0,7855	0,7	0,0806	6,1	0,3400	0,9	0,8498	4,5	0,0464	4,5	-	-
Acc.No. 1215 Z2 3a*	0,0509	7,8	0,1433	6,6	-	-	0,0672	8,2	0,7542	4,7	0,0892	7,1	0,2873	8,5	0,8370	6,5	0,0633	4,6	-	-
Acc.No. 1215/2 Z 3a*	0,0509	5,9	0,1433	3,9	-	-	0,0672	5,0	0,5353	2,3	0,1287	3,8	0,0696	3,1	0,5698	4,2	0,0413	4,2	-	-
Acc.No. 1222 Z1 3cX	0,0125	4,1	0,0207	3,8	-	-	-	-	0,0139	1,4	0,0033	11,9	0,0314	1,5	0,2275	1,3	0,0595	4,2	-	-
Acc.No. 1225 Z1 3X	0,0288	2,5	0,0771	4,8	-	-	-	-	0,0920	0,6	0,0048	0,6	0,1522	0,6	0,2716	0,2	-	-	-	-

Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GH1A	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Acc.No. 1225 Z2 3X*	0,0100	2,4	0,0185	1,2	-	-	-	0,0318	3,2	0,0136	2,4	0,0410	3,8	-	-	-	0,0189	2,3	-	-
Acc.No. 1231 Z1 X	0,0540	3,2	0,0589	1,1	-	-	-	0,0442	2,0	0,0039	8,3	0,0858	2,4	0,1586	4,7	0,0438	4,7	-	-	-
Acc.No. 1231 Z2 X	0,0532	2,0	0,0580	1,3	-	-	-	0,0436	2,5	0,0039	1,0	0,0845	2,6	0,1562	0,8	0,0432	5,6	-	-	-
Acc.No. 1235 Z1 1a	0,0311	1,8	0,0700	6,6	-	-	-	0,1090	1,3	0,0185	5,5	0,1831	0,9	0,0278	7,6	0,0521	2,0	-	-	-
Acc.No. 1235 Z2 1a	0,0825	5,3	0,0860	3,1	-	-	-	0,0860	1,9	0,0072	3,4	0,1756	3,4	0,1150	8,9	0,0337	8,9	-	-	-
Acc.No. 1237 Z2 1a	0,0445	0,9	0,0611	2,6	-	-	-	0,1195	1,8	0,0104	1,9	0,1583	2,4	0,1018	3,3	0,0124	3,3	-	-	-
Acc.No. 1239 Z1 3a*	0,0138	3,4	0,0230	5,3	-	-	-	0,1109	0,9	0,0278	3,7	0,0099	3,0	0,0164	2,7	0,0338	8,0	-	-	-
Acc.No. 1239 Z2 3a*	0,0115	7,9	0,0239	4,6	-	-	-	0,0985	3,5	0,0283	7,1	0,0116	7,9	0,0122	6,1	0,0280	5,6	-	-	-
Acc.No. 1240 Z2 1i	0,0403	3,2	0,0637	1,2	-	-	-	0,0375	6,5	0,0053	6,8	0,0407	1,4	0,0946	0,9	0,0343	1,7	0,1443	2,1	-
Acc.No. 1242 Z1 1a	0,0488	0,2	0,0488	0,2	-	-	-	0,0836	0,2	0,0135	2,3	0,1749	0,4	0,0617	10,0	0,0502	9,3	-	-	-
Acc.No. 1242 Z2 1a	0,0355	0,6	0,0293	3,7	-	-	-	0,1106	1,3	0,0113	4,2	0,0974	1,7	0,0680	1,6	0,0776	1,2	-	-	-
Acc.No. 1243 Z4 3a*	0,0125	3,9	0,0383	4,4	-	-	-	0,0308	3,7	0,0159	2,8	0,0699	1,5	0,0000	-	0,0376	5,3	-	-	-
Acc.No. 1244/2 Z 3a*	0,0059	1,9	0,0078	1,9	-	-	-	0,0122	5,3	0,0189	2,2	0,0330	2,7	0,0248	2,6	0,0030	2,7	-	-	-
Acc.No. 1252 Z1 3a*	0,0234	2,4	0,0793	0,9	-	-	0,0337	2,1	0,1016	3,9	0,0715	8,1	0,0366	4,8	0,0234	4,8	0,0435	3,6	-	-
Acc.No. 2068/1 Z 6b	0,0328	1,2	0,0417	2,9	-	-	-	0,0181	5,6	0,0421	6,0	0,1118	0,5	0,5030	0,7	0,1027	0,7	-	-	-
Acc.No. 2068/2 Z 6b	0,0317	1,9	0,0468	0,4	-	-	-	0,0787	7,6	0,0217	2,8	0,3968	4,6	1,3749	1,4	0,1834	8,8	-	-	-
Acc.No. 2102/2 Z 3c	0,0100	2,8	0,0167	0,3	-	-	-	0,0334	1,1	0,0227	7,4	0,0737	2,5	0,2684	2,9	-	-	-	-	-
Acc.No. 2143/1 Z 2c	0,1943	3,8	0,3759	4,1	-	-	1,1905	6,0	0,5222	0,6	0,0721	4,3	1,6634	0,9	0,1080	3,2	0,3606	2,3	-	-
Acc.No. 2143/2 Z 2c	0,0385	0,2	0,1015	3,5	-	-	0,4474	8,9	0,1025	5,5	0,0463	4,5	0,4071	4,7	0,0500	4,4	0,0860	4,6	-	-
Acc.No. 2146/1 Z 2c	0,0216	1,9	0,0634	3,9	-	-	0,0218	9,0	0,3322	2,8	0,0266	2,8	0,4321	3,3	0,0490	4,7	0,0573	4,1	-	-
Acc.No. 2146/2 Z 2c	0,0770	9,4	0,1146	1,6	-	-	0,1280	2,0	0,2909	4,4	0,0637	5,6	0,5381	4,3	0,1321	0,7	0,0867	2,9	-	-
Acc.No. 2147/1 Z 2c	0,0883	4,0	0,1377	0,4	-	-	0,2086	5,9	0,1438	3,8	0,0669	5,2	0,6508	2,7	0,1348	4,2	0,0607	11,2	-	-
Acc.No. 2147/2 Z 2c	0,0879	3,3	0,1341	6,4	-	-	0,2732	2,9	0,1801	2,9	0,0582	5,9	0,6680	2,6	0,1348	5,1	0,0696	6,7	-	-
Acc.No. 2154/1 Z 2c	0,0344	24,1	0,1202	13,7	-	-	-	0,1010	1,4	0,0277	2,3	0,7257	3,3	-	-	0,0834	1,4	-	-	-
Acc.No. 2154/2 Z 2c	0,0824	3,1	0,0964	4,5	-	-	0,1387	7,5	0,0608	4,6	0,0585	1,8	0,7324	2,0	0,0416	7,6	0,0693	1,8	-	-
Acc.No. 2181/1 Z 2c*	0,0418	2,5	0,0891	1,8	-	-	0,0185	2,7	0,1572	3,2	0,0291	6,6	0,2589	1,9	0,0442	6,4	0,0347	4,9	-	-
Acc.No. 2181/2 Z 2c*	0,0432	3,5	0,0942	4,4	-	-	0,0116	8,8	0,1515	2,5	0,0203	3,8	0,2705	2,6	0,0439	6,0	0,0373	7,3	-	-
Acc.No. 2205/2 Br Z 3a	0,0265	1,6	0,0259	1,4	-	-	-	0,0462	3,2	0,0318	3,7	0,1458	2,8	0,0266	7,4	0,0714	4,0	-	-	-
Acc.No. 2205/2 Z 3a	0,0157	8,9	0,0380	6,4	-	-	-	0,0346	3,9	0,0208	4,5	0,2220	0,8	0,0267	4,2	0,0652	2,5	-	-	-
Acc.No. 2205/3 Z 3a	0,0174	16,6	0,0289	9,0	-	-	0,0284	15,7	0,0237	2,4	0,0258	0,8	0,1917	1,1	0,0386	1,5	0,0609	1,7	-	-
Acc.No. 2208/1 Z 3c	0,0119	5,8	0,0192	4,0	-	-	-	0,0602	13,5	0,0403	5,2	0,1283	2,6	1,0202	8,5	-	-	0,3519	13,8	-
Acc.No. 2209 Z1 3a	0,0170	0,6	0,0279	1,6	-	-	-	0,0311	2,1	0,0142	0,5	0,0909	0,5	0,2851	0,5	0,0448	2,7	-	-	-
Acc.No. 2213/1 Z 3a	0,0031	21,2	0,0037	9,8	-	-	-	0,0078	3,0	0,0134	4,6	0,0391	0,5	0,3234	1,5	-	-	-	-	-

## 7. Anhang

Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GHIA	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-Cso	SD [%]
Acc.No. 2213/2 Z 3a	0,0214	1,7	0,0206	4,9	-	-	-	-	0,0340	9,2	0,0282	3,9	0,0723	1,2	0,0150	9,9	0,0583	2,0	-	-
Acc.No. 2215/1 Z 3a	0,0385	8,2	0,3244	3,5	-	-	0,0590	17,9	0,1639	8,3	0,0755	12,0	0,0763	5,0	-	-	0,0351	6,5	-	-
Acc.No. 2222 Z 3c	0,0141	1,4	0,0376	1,3	-	-	-	-	0,0562	1,5	0,0139	16,3	0,1457	1,6	0,0372	3,2	0,0179	6,0	-	-
Acc.No. 2228 Z 1 3c	0,0157	0,3	0,0200	0,9	-	-	-	-	0,0209	0,3	0,0064	8,5	0,1047	2,7	0,2138	0,6	0,0219	8,8	-	-
Acc.No. 2233/2 Z 6b	0,0091	7,0	0,0433	14,0	-	-	-	-	0,0214	0,6	0,0063	10,0	0,0843	0,1	0,0445	3,9	0,0158	0,7	-	-
Acc.No. 4143 Z 1 3d	0,0373	2,7	0,0589	4,1	-	-	-	-	0,2575	1,4	0,0436	4,1	0,2193	4,8	0,3035	1,0	0,1586	1,9	-	-
Acc.No. 4143 Z 2 3d	0,0318	2,7	0,0502	4,1	-	-	-	-	0,2195	1,4	0,0372	4,1	0,1869	4,8	0,2587	1,0	0,1352	1,9	-	-
Acc.No. 4199/1 Z 1k	0,0286	1,3	0,0811	0,7	-	-	-	-	0,0103	2,0	0,0190	3,9	0,1212	3,6	0,2101	0,4	0,0185	3,2	-	-
Acc.No. 4204/1 Z 5a	0,1084	1,3	0,1276	0,6	-	-	-	-	0,1997	1,5	0,0426	1,3	0,3648	1,3	0,0419	1,0	-	-	-	-
Acc.No. 4204/2 Z 5a	-	-	0,0843	1,7	-	-	-	-	0,1125	1,6	0,1172	2,5	0,8713	1,5	0,7384	1,5	-	-	-	-
Acc.No. 4206 Z 1 1l	0,0160	5,3	0,0626	4,9	-	-	-	-	0,0567	4,4	0,0358	4,8	0,7133	2,3	0,8587	2,3	0,0810	2,3	0,3944	3,4
Acc.No. 4206 Z 2 1l	0,0299	12,1	0,1999	4,9	-	-	-	-	0,0362	1,8	0,0600	3,0	0,6057	0,9	0,4864	1,9	0,1360	5,7	0,4960	5,1
Acc.No. 4208/1 Z 2b	0,0571	2,3	0,2141	1,5	-	-	0,6438	4,4	0,1991	5,4	0,0309	17,4	0,9021	3,5	-	-	0,2752	0,9	-	-
Acc.No. 4208/2 Z 2b	-	-	0,0465	1,3	-	-	0,0697	0,6	-	-	0,0301	3,7	0,2096	2,4	0,1917	4,2	0,0061	2,5	-	-
Acc.No. 4209/1 Z 5a	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0144	ein Wert	0,0040	ein Wert	0,0269	15,0	4,4803	0,4	-	-	-	-
Acc.No. 4211/2 Z 1b	0,1101	1,8	0,1038	3,9	-	-	-	-	0,3159	3,6	0,0894	7,7	0,7211	0,4	0,8042	0,1	0,1296	0,4	-	-
Acc.No. 4212/2 Z 5b	0,0278	3,1	0,0405	9,9	-	-	-	-	0,0936	2,2	0,0543	2,7	0,4138	0,5	0,0586	3,7	0,1111	3,0	-	-
Acc.No. 4213/1 Z 1b	0,0649	1,8	0,0799	1,5	-	-	-	-	0,0664	2,8	0,0186	15,7	0,3160	3,5	0,2080	1,2	-	-	-	-
Acc.No. 4217/2 Z 6b	0,0172	0,3	0,0395	0,2	-	-	-	-	0,1836	0,6	0,0104	5,5	0,5361	0,2	0,4619	2,8	0,1360	6,3	-	-
Acc.No. 4218/1 Z 1b	0,0406	3,2	0,1085	4,5	-	-	-	-	0,1363	11,6	0,0307	11,6	0,1605	6,8	0,1778	8,4	0,0569	8,4	-	-
Acc.No. 4218/2 Z 1b	0,0197	5,4	0,0676	6,6	-	-	-	-	0,0217	13,1	0,0173	8,7	0,1587	0,3	0,1196	2,1	0,0143	13,0	-	-
Acc.No. 4223/1 Z 3a	0,0284	3,0	0,1031	1,7	-	-	0,5290	1,7	0,0601	1,8	0,0324	6,3	0,0886	0,8	0,0493	4,0	-	-	-	-
Acc.No. 4223/2 Z 3a	0,0336	5,5	0,1261	1,5	-	-	0,7627	3,2	0,1098	1,1	0,0616	3,3	0,1460	1,5	0,0977	0,9	0,0387	0,7	-	-
Acc.No. 4224/2 Z 5a	0,0010	4,2	0,0061	1,6	-	-	-	-	0,0138	7,2	0,0066	3,3	0,0699	3,2	0,3350	0,6	0,0535	7,1	-	-
Acc.No. 4238/2 Z 1l	0,0284	5,8	0,0760	2,0	-	-	-	-	0,0118	7,9	0,0249	12,0	0,1389	4,2	0,1596	3,1	0,0823	2,3	0,2178	3,5
Acc.No. 4241 Z 2 1l	0,0143	2,7	0,0884	3,2	-	-	-	-	0,0207	8,2	0,0191	8,6	0,5101	5,3	0,1163	10,6	0,1037	3,6	-	-
Acc.No. 4242 Z 1 1e	0,0057	8,0	0,0265	2,8	-	-	-	-	0,0059	9,2	0,0043	5,6	0,0366	8,4	0,0644	2,8	0,0150	3,1	-	-
Acc.No. 4242/2 Z 1d	0,0138	1,5	0,0943	0,5	-	-	-	-	0,0383	0,8	0,0193	0,5	0,1438	0,5	0,0826	0,5	0,0401	7,2	-	-
Acc.No. 4246 Z 2 1l	0,0489	0,9	0,1230	0,3	-	-	-	-	0,0218	13,3	0,0299	0,5	0,2615	0,4	0,0323	2,9	0,0605	2,0	-	-
Acc.No. 4247/1 Z 1f	0,0090	6,3	0,0716	1,8	-	-	-	-	0,0267	0,3	0,0038	3,8	0,3216	0,2	0,6736	0,2	0,0490	0,9	-	-
Acc.No. 4247/1 Z 1f	0,0131	3,9	0,0655	3,0	-	-	-	-	0,0266	3,1	0,0062	8,1	0,0276	5,9	0,0410	6,4	0,0307	4,3	-	-
Acc.No. 4247/2 Z 1f	0,0125	3,5	0,0743	2,7	-	-	-	-	0,0272	0,4	0,0064	4,5	0,0308	1,1	0,0452	0,5	0,0315	0,3	-	-
Acc.No. 4247/2 Z 1f	0,0106	0,3	0,0677	1,0	-	-	-	-	0,0191	3,4	0,0023	3,7	0,0894	0,9	0,0135	2,7	0,0308	0,9	-	-



Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GHIA	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Acc.No. 4248 Z1 1h	0,0034	6,3	0,0092	2,0	-	-	-	-	0,0122	3,6	0,0078	11,2	0,0749	0,5	0,1721	1,4	0,0244	2,2	-	-
Acc.No. 4249 Z1 5a	0,0063	5,1	0,0146	5,8	-	-	-	-	0,0121	2,5	0,0080	4,3	0,0807	4,2	0,9255	3,0	0,0232	4,9	-	-
Acc.No. 4250 Z1 1b	0,0143	5,4	0,0627	7,2	-	-	-	-	0,0415	2,9	0,0206	1,4	0,1765	8,4	0,0352	9,3	0,0388	8,5	-	-
Acc.No. 4250/2 Z 1b	0,0082	1,5	0,0562	0,5	-	-	-	-	0,0228	0,8	0,0115	0,5	0,0858	0,5	0,0492	0,5	0,0239	7,2	-	-
Acc.No. 4252 Z1 5a	0,0021	7,8	0,0220	2,2	-	-	0,0202	2,7	0,0315	4,2	0,0089	6,0	0,1152	0,9	0,0951	1,8	-	-	-	-
Acc.No. 4272 Z1 X*	0,0274	4,1	0,0275	0,8	-	-	-	-	0,5473	1,5	0,0102	9,6	0,4065	1,5	0,2675	1,2	0,1026	5,3	-	-
Acc.No. 4272 Z2 X*	0,0179	1,9	0,0254	0,9	-	-	-	-	0,3563	0,3	0,0189	3,2	0,3049	0,4	0,2814	0,2	0,0443	1,4	-	-
Acc.No. 4276 Z2 1f*	0,0414	4,1	0,0885	3,2	-	-	-	-	0,0468	1,9	0,0245	5,2	0,2788	1,9	0,1449	4,5	0,0216	1,9	-	-
Acc.No. 4281 Z1 2b*	0,0091	1,2	0,0225	0,3	-	-	0,1899	1,4	0,0053	1,9	0,0023	7,0	0,0157	2,8	0,0015	4,6	0,0106	1,7	-	-
Acc.No. 4281 Z2 2b*	0,0088	1,3	0,0191	0,3	-	-	0,2952	0,6	0,0046	0,8	0,0031	3,0	0,0128	2,8	0,0030	2,1	0,0090	1,8	-	-
Acc.No. 4284 Z1 1m*	0,0207	6,0	0,0196	5,3	-	-	-	-	0,0128	5,5	0,0020	16,8	0,0041	17,6	0,2176	7,8	0,0101	13,5	-	-
Acc.No. 4284 Z2 1m*	0,0267	3,3	0,0321	0,9	-	-	-	-	0,0258	10,4	0,0051	4,5	0,0169	1,9	0,3704	5,7	0,0333	9,2	-	-
Acc.No. 4286 Z1 1e*	0,0076	3,0	0,0214	1,5	-	-	-	-	0,0098	5,2	0,0097	3,9	0,2192	3,7	0,0552	1,8	0,0255	1,0	-	-
Acc.No. 4286 Z2 1e*	0,0080	8,3	0,0274	1,4	-	-	-	-	0,0087	2,2	0,0113	9,1	0,1884	1,3	0,0593	3,3	0,0168	12,7	-	-
Acc.No. 4288 Z1 1e*	0,0185	1,7	0,0475	1,0	-	-	-	-	0,0102	6,1	0,0016	6,8	0,0120	1,7	0,0217	0,3	0,0022	6,2	-	-
Acc.No. 4288 Z2 1e*	0,0112	3,1	0,0333	2,5	-	-	-	-	0,0088	5,0	0,0017	18,9	0,0116	2,4	0,0322	3,7	0,0036	7,8	-	-
Acc.No. 4289 Z1 2b*	0,0187	1,5	0,0389	0,3	-	-	0,3915	0,6	0,0326	0,6	0,0031	1,0	0,0180	1,4	0,0062	4,6	0,0076	1,1	-	-
Acc.No. 4289 Z2 2b*	0,0214	21,2	0,0412	16,7	-	-	0,5272	3,3	0,0341	1,7	0,0017	34,1	0,0170	7,6	0,0019	44,2	0,0067	18,1	-	-
Acc.No. 4293 Z1 1*	0,0321	1,5	0,0683	0,6	-	-	-	-	0,0374	1,0	0,0086	5,0	0,1426	0,5	0,0204	2,6	0,0250	2,1	-	-
Acc.No. 4293 Z2 1*	0,0525	0,7	0,0583	1,5	-	-	-	-	0,0569	1,7	0,0086	5,9	0,0601	1,2	0,0210	3,5	0,0227	1,8	-	-
Tax 5354 Z2 4a	0,0958	1,1	0,0836	0,9	2,7565	0,6	-	-	0,9690	3,1	0,0339	3,1	0,0960	10,3	0,7496	2,1	0,0190	5,3	-	-
Acc.No. 6077 Z1 2b	-	-	0,0859	6,8	-	-	0,1074	3,8	0,0561	2,8	0,0462	2,7	0,4093	0,6	0,1795	1,8	0,0525	7,8	-	-
Acc.No. 6077 Z2 2b	0,0060	7,7	0,0335	5,2	-	-	0,0312	1,6	0,0319	4,2	0,0225	3,6	0,2251	1,5	0,1145	4,4	0,0355	2,8	-	-
Acc.No. 6129/5 Z 2b	0,0024	18,1	0,1039	4,5	-	-	-	-	0,0260	9,0	0,0418	7,2	0,2595	0,4	0,1163	5,2	0,0435	2,8	-	-
Acc.No. 6129/6 Z 2b	0,0161	13,9	0,1154	11,4	-	-	0,3080	1,6	0,0299	11,4	0,0462	7,2	0,4205	0,7	0,1836	0,6	0,0282	10,6	-	-
Acc.No. 6135 Z1 2b	-	-	0,2040	1,6	-	-	0,0293	10,2	0,0309	13,3	0,0043	9,5	0,2820	3,7	-	-	0,0182	5,4	-	-
Acc.No. 6135 Z2 2b	-	-	0,3315	4,4	-	-	0,0023	8,8	0,0285	4,0	0,0207	3,7	0,3449	1,2	-	-	0,0485	1,2	-	-
Acc.No. 6161/1 Z 6a	-	-	0,0800	1,3	-	-	0,0075	19,4	0,0151	8,8	0,0164	5,7	0,3134	3,5	0,5313	1,3	0,0354	1,3	-	-
Acc.No. 6161/2 Z 6a	0,0435	5,8	0,0546	8,6	-	-	-	-	0,1253	7,4	-	-	0,5119	1,6	1,0455	1,8	-	-	-	-
Acc.No. 6182 Z1 2b	0,0134	8,1	0,0845	2,6	-	-	0,1021	1,4	0,0413	4,1	0,0206	12,3	0,1757	7,7	0,0122	7,0	0,0492	4,0	-	-
Acc.No. 6182 Z2 2b	0,0193	2,3	0,1238	1,2	-	-	0,1717	12,7	0,0343	2,1	0,0105	8,9	0,1394	0,9	0,0094	10,3	0,0250	1,6	-	-
Acc.No. 6183/1 Z 5a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0202	3,3	0,8877	0,1	-	-	-	-
Acc.No. 6183/2 Z 5a	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0366	3,7	0,0156	19,0	0,0670	3,8	1,2652	3,1	-	-	-	-

## 7. Anhang

Probe	Asp	SD [%]	Glu	SD [%]	GHIA	SD [%]	GPC	SD [%]	Asn	SD [%]	His	SD [%]	Gln	SD [%]	Me	SD [%]	Ser	SD [%]	Pyri-CSO	SD [%]
Acc.No. 6186 D Z1 2b	0,0295	3,3	0,0519	2,6	-	-	0,0823	10,4	0,0091	4,6	0,0093	6,4	0,0388	1,2	0,0565	1,5	0,0320	3,1	-	-
Acc.No. 6186 D Z2 2b	0,0245	1,3	0,0960	1,8	-	-	0,2738	0,7	0,0324	6,8	0,0065	18,9	0,0964	0,4	0,0286	6,2	0,0086	3,8	-	-
Acc.No. 6186/1 Z 2b	0,0105	7,9	0,0500	2,3	-	-	1,1216	0,6	0,0064	12,4	0,0729	2,3	0,0699	3,2	0,0589	4,3	-	-	-	-
Acc.No. 6186/2 Z 2b	0,0095	5,9	0,0408	2,1	-	-	0,7275	1,0	0,0054	3,2	0,0363	1,4	0,0555	0,7	0,0482	4,7	-	-	-	-
Acc.No. 6197/1 Z 2a*	0,2732	2,4	0,3409	2,1	-	-	0,3401	3,3	3,4163	0,5	0,2971	4,5	1,9263	1,0	0,8769	0,2	1,1603	1,0	-	-
Acc.No. 6200 Z1 2b	0,0246	4,3	0,2648	1,8	-	-	0,0456	15,2	0,0167	21,0	0,0198	15,0	0,1604	12,8	0,0410	4,3	0,0499	9,8	-	-
Acc.No. 6200 Z2 2b	0,0232	5,6	0,2575	12,5	-	-	0,1890	4,2	0,0235	11,3	0,0194	15,1	0,3530	2,8	0,0702	2,6	0,0595	5,3	-	-
Acc.No. 6205 Z1 2b*	0,0562	24,2	0,0438	22,1	-	-	0,2175	12,6	0,0955	17,2	-	-	0,2074	20,4	0,0788	18,1	0,0100	6,3	-	-
Acc.No. 6205 Z2 2b*	0,0032	12,5	0,1077	6,2	-	-	0,1841	6,2	0,0606	6,9	-	-	0,1151	7,0	0,0568	6,3	0,0038	1,9	-	-
Acc.No. 6206/1 Z 6a	-	-	0,0230	1,3	-	-	-	-	0,1329	1,5	0,0288	4,5	0,2370	1,2	0,2045	5,4	0,0109	8,8	-	-
Acc.No. 6206/2 Z 6a	0,0189	4,1	0,0422	2,5	-	-	-	-	0,1360	1,8	0,0405	6,3	0,2149	4,1	0,3589	0,2	-	-	-	-
Acc.No. 6207/2 Z 6b	0,0065	1,5	0,0198	0,6	-	-	-	-	0,0328	0,5	0,0067	4,0	0,2040	0,5	0,1954	0,4	0,0246	0,5	-	-
Acc.No. 6208/2 Z 6a	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0701	2,0	0,0998	8,6	0,1802	2,0	3,5928	0,4	-	-	-	-
Acc.No. 6220/1 Z 6b	0,0036	5,4	0,0141	3,7	-	-	-	-	0,0160	0,5	0,0398	3,3	0,2151	4,1	0,3111	4,0	0,0497	4,0	-	-
Acc.No. 6222/1 Z 5a	0,0798	8,4	0,3114	6,4	-	-	-	-	0,0821	13,1	0,0718	1,0	1,5143	0,4	0,1192	10,8	0,2803	5,2	-	-
Acc.No. 6223/1 Z 6a	0,0447	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0167	0,9	0,0521	1,8	1,4941	1,5	-	-	-	-
Acc.No. 6223/2 Blä 6a	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2296	6,4	0,0744	9,1	2,7372	1,7	0,1486	11,1	0,2913	4,8	-	-
Acc.No. 6223/2 Z 6a	0,3259	1,2	-	-	-	-	-	-	0,0530	7,8	0,0496	6,5	0,1459	3,4	1,9771	0,7	-	-	-	-
Acc.No. 6224/1 Z 2a*	0,0337	9,7	0,0823	1,5	-	-	0,1867	1,2	0,1298	2,7	0,0500	0,7	0,6124	0,6	0,1793	1,0	0,1609	1,1	-	-
Acc.No. 6224/2 Z 2a*	0,0856	14,9	0,1547	12,9	-	-	0,1738	7,5	0,0981	4,0	0,0326	7,2	1,0034	1,0	0,0691	4,3	0,1473	1,9	-	-
Acc.No. 6234/2 Z 5a	0,0237	5,3	0,0337	3,5	-	-	-	-	0,0946	15,8	0,0191	5,6	0,0793	2,4	0,6894	0,5	-	-	-	-
Acc.No. 6236 Z1 2b*	0,0166	1,0	0,1519	0,8	-	-	0,1519	1,6	0,0575	3,8	0,0031	6,9	0,0121	6,8	0,0053	1,8	0,0135	4,9	-	-
Acc.No. 6236 Z2 2b*	0,0322	2,6	0,3115	0,0	-	-	0,3117	4,1	0,1243	4,2	0,0185	17,7	0,0257	8,0	0,0102	2,5	0,0234	3,6	-	-
Acc.No. 6240/1 Z 1c	0,0538	1,1	0,0620	2,4	-	-	-	-	0,0453	3,8	0,0205	1,7	0,0861	1,2	0,0251	1,4	0,0351	2,1	-	-
Acc.No. 6240/2 Z 1c	0,0382	21,4	0,0428	19,4	-	-	-	-	0,0390	23,1	0,0166	22,7	0,0633	19,6	0,0293	16,3	0,0222	22,3	-	-
Acc.No. 6245/2 Z 5a	-	-	0,0301	0,8	-	-	-	-	0,0774	5,0	0,0493	4,7	0,0673	0,6	1,4071	1,6	-	-	-	-
Acc.No. 6255/1 Z 5a	0,0286	2,1	0,0511	4,5	-	-	-	-	0,1015	3,7	0,0587	4,3	0,0586	1,1	0,6510	0,1	-	-	-	-
Acc.No. 6256/1 Z 1c	-	-	0,0061	3,7	-	-	-	-	0,0045	3,4	0,0046	4,0	0,0490	1,8	0,0558	2,5	0,0198	4,2	-	-
Acc.No. 6256/2 Z 1c	0,0053	4,9	0,0211	1,2	-	-	-	-	0,0041	20,9	0,0055	5,7	0,0260	3,2	0,0348	1,3	0,0130	6,2	-	-
Acc.No. 6259 Z1 2b*	0,0354	4,7	0,2994	6,0	-	-	0,0431	1,2	0,0236	1,8	0,0318	2,9	0,6838	3,3	0,0505	4,5	0,1464	2,6	-	-
Acc.No. 6259 Z2 2b*	0,0175	3,9	0,2796	4,0	-	-	0,0713	1,3	0,0286	3,7	0,0506	3,9	0,6812	4,1	0,0938	8,0	0,1317	4,0	-	-
Acc.No. 6261 Z1 2b*	0,0335	6,0	0,0386	4,9	-	-	0,1665	1,9	0,0218	5,0	0,0204	6,4	0,0445	5,9	0,0347	2,7	0,0262	6,9	-	-
Acc.No. 6261 Z2 2b*	0,0465	3,7	0,1330	2,4	-	-	0,1326	3,2	0,0071	5,4	0,0320	8,9	0,0709	2,9	0,0610	6,7	0,0178	5,5	-	-

# 7. Anhang

Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHIA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Tax 0093 Z1 4a	0,1452	1,4	0,0251	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0552	1,4	0,0282	1,1	-	-	-	-
Tax 0098 Z7 4a	0,0799	4,8	0,0235	5,1	-	-	-	-	-	-	0,0757	8,0	0,0554	8,0	0,0028	7,2	-	-	-	-
Tax 0098 Z8 4a	0,0997	4,3	0,0265	11,4	-	-	-	-	-	-	0,0454	3,2	0,0427	5,2	0,0432	2,0	-	-	-	-
Tax 0653 Z8 1i	0,0067	4,0	0,0095	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0059	6,3	0,0063	3,4	-	-	0,1988	1,7
Acc.No. 1008 Z2 2b*	0,8285	5,2	0,0164	13,8	0,0278	14,5	0,3865	7,3	-	-	-	-	0,1232	2,8	0,0863	10,8	0,0322	5,1	-	-
Acc.No. 1023 Z1 2b	0,0853	2,7	0,0004	24,1	-	-	0,0213	5,5	-	-	-	-	0,0044	12,8	0,0069	4,4	0,0076	4,4	-	-
Acc.No. 1023 Z2 2b	0,0469	1,7	0,0003	9,7	-	-	0,0205	4,3	-	-	-	-	0,0065	7,7	0,0050	5,9	0,0062	5,9	-	-
Acc.No. 1054/1 Z 1a	0,0198	3,0	-	-	-	-	-	-	0,0272	6,0	-	-	-	-	0,0075	4,3	-	-	0,0815	0,6
Acc.No. 1054/2 Z 1a	0,0182	4,2	-	-	-	-	-	-	0,0328	6,7	-	-	0,0318	5,1	0,0109	24,1	-	-	0,0569	5,9
Acc.No. 1060/2 Z 1a	0,0310	5,9	0,0099	9,3	-	-	-	-	0,0386	2,6	-	-	0,0230	-	0,0075	7,6	-	-	0,1344	0,9
Acc.No. 1062/1 Z 1a	0,0488	2,3	0,0252	2,1	-	-	-	-	0,0149	6,4	-	-	0,0416	2,5	0,0250	1,5	-	-	0,0727	0,8
Acc.No. 1062/2 Z 1a	0,0398	6,7	0,0145	7,0	-	-	-	-	0,0071	22,4	-	-	0,0313	12,9	0,0186	3,9	-	-	0,0387	8,8
Acc.No. 1063/1 Z 1a	0,0980	4,2	-	-	-	-	-	-	0,0183	9,5	-	-	0,0410	1,0	0,0139	1,2	-	-	0,0937	1,8
Acc.No. 1063/2 Z 1a	0,0487	1,5	-	-	-	-	-	-	0,0019	2 Werte	-	-	0,0204	5,1	0,0058	5,7	-	-	0,0651	1,6
Acc.No. 1064/1 Z 1a	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0651	0,6	-	-	0,0127	0,8	-	-	-	-	0,1600	0,2
Acc.No. 1064/2 Z 1a	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0551	0,6	-	-	0,0176	3,7	-	-	-	-	0,1156	0,7
Acc.No. 1067/1 Z 3b	0,4958	0,8	-	-	-	-	0,0571	5,4	-	-	-	-	0,0120	4,5	0,0102	7,1	-	-	-	-
Acc.No. 1067/2 Z 3b	0,3349	0,8	-	-	-	-	0,0154	7,8	-	-	-	-	0,0237	9,8	0,0065	8,3	-	-	-	-
Acc.No. 1069/1 Z 3b	0,8903	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0217	8,2	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 1069/2 Z 3b	0,0783	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0052	6,2	-	-	-	-
Acc.No. 1070/1 B1a 3a	0,0089	3,1	0,0619	8,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0232	3,1	0,3191	0,3	-	-	-	-
Acc.No. 1070/2 B1a 3a	0,0229	10,9	0,0750	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0306	2,5	0,2324	0,7	-	-	-	-
Acc.No. 1081/1 Z 3a*	0,7630	1,7	0,0642	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0188	1,8	0,0220	1,8	-	-	-	-
Acc.No. 1081/2 Z 3a*	0,5395	1,5	0,0107	21,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0154	9,2	0,0078	23,1	-	-
Acc.No. 1083/1 Z 3a	0,2913	2,4	0,0189	9,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0012	16,1	0,0132	3,0	-	-	-	-
Acc.No. 1086/2 Z 1i	-	-	0,0094	6,8	-	-	-	-	0,0272	8,1	-	-	0,0110	13,7	0,0082	1,1	-	-	-	-
Acc.No. 1087/1 Z 3a	0,0110	8,9	0,0569	8,5	0,1757	4,7	0,0517	11,5	-	-	-	-	0,0120	3,2	0,1584	0,5	-	-	-	-
Acc.No. 1087/2 Z 3a	0,0296	7,5	-	-	0,0477	1,7	0,0384	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0202	3,9	-	-
Acc.No. 1088/1 Z 3a	0,1950	2,9	Spuren	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0044	19,6	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 1090/2 Z 1i	-	-	0,0086	0,3	-	-	-	-	0,0312	2,9	-	-	0,0112	4,8	0,0074	6,2	-	-	-	-
Acc.No. 1093/1 Z 1a	0,0058	25,3	-	-	-	-	-	-	0,0139	3,3	-	-	0,0091	3,3	-	-	-	-	0,0383	3,6
Acc.No. 1093/2 Z 1a	0,0036	9,4	0,0060	12,7	-	-	-	-	0,0142	6,5	-	-	0,0099	9,9	-	-	-	-	0,0457	3,9
Acc.No. 1095/2 Z 1j	0,0130	2,1	0,0143	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0265	1,8	0,0067	1,2	-	-	0,0163	0,8
Acc.No. 1098/1 Z 3a	0,3192	2 Werte	-	-	-	-	-	-	0,0186	2 Werte	-	-	-	-	0,0020	2 Werte	-	-	-	-

## 7. Anhang

Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHIA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 1107/2 Z 1j	0,0379	2,5	0,0303	1,4	-	-	-	-	0,0035	7,1	-	-	0,0171	4,6	0,0092	2,2	-	-	0,0090	3,4
Acc.No. 1110/1 BIä 1j	0,0205	4,3	0,0086	8,1	-	-	-	-	0,0185	4,3	-	-	0,0265	12,6	0,0051	20,2	-	-	0,0189	13,2
Acc.No. 1110/2 Z 1j	-	-	0,0177	8,2	-	-	-	-	0,0553	7,9	-	-	0,0366	9,7	0,0064	3,1	-	-	-	-
Acc.No. 1112/1 Z 1a	0,0063	6,5	-	-	-	-	-	-	0,0114	1,1	-	-	-	-	0,0061	1,4	-	-	0,0858	1,4
Acc.No. 1126/2 Z 3a	0,1331	4,7	-	-	-	-	0,0806	6,8	-	-	-	-	-	-	0,0024	6,8	0,0182	6,0	-	-
Acc.No. 1127/2 BIä 3aX*	0,1379	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0750	2,6	0,2959	4,8	-	-	-	-
Acc.No. 1129 Z5 2b*	0,1290	6,7	0,0167	13,8	-	-	0,0497	5,2	-	-	-	-	0,0339	5,2	0,1488	4,4	0,0414	4,4	-	-
Acc.No. 1129 Z6 2b*	0,0405	8,3	0,0147	15,0	0,0105	7,4	0,0462	8,8	-	-	-	-	0,0410	24,0	0,0327	10,6	0,0359	15,4	-	-
Acc.No. 1133/2 BIä 5a*	0,3228	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0877	4,7	0,2454	4,7	-	-	-	-
Acc.No. 1133/2 Z 5a*	0,6360	0,4	-	-	-	-	0,0511	1,3	-	-	-	-	0,0221	8,1	0,0212	10,4	-	-	-	-
Acc.No. 1139/1 BI 3e	0,1606	3,3	0,0076	11,9	0,0072	0,6	0,0304	8,3	-	-	-	-	0,0056	1,5	0,0316	2,8	-	-	-	-
Acc.No. 1139/2 BI 3e	0,2517	8,8	-	-	0,0020	42,6	0,0322	7,1	-	-	-	-	0,0072	2 Werte	0,0270	7,1	-	-	-	-
Acc.No. 1141/1 BI 3c	0,1325	2,4	0,0160	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0051	6,7	0,0618	2,0	-	-	-	-
Acc.No. 1141/1 BI 3c	0,0872	1,4	0,0093	2,1	-	-	-	-	0,0041	6,5	-	-	0,0104	1,3	0,0118	3,8	-	-	-	-
Acc.No. 1142/1 Z 1a	0,0675	2,9	0,0408	4,3	-	-	-	-	0,0410	5,5	-	-	0,0608	3,0	0,0056	11,8	-	-	0,1063	2,8
Acc.No. 1142/2 BI 1a	0,0118	4,8	0,0013	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0007	6,3	-	-	0,0155	0,8
Acc.No. 1143 Z2 5b	0,0367	1,0	0,0047	5,4	-	-	-	-	0,0003	7,6	-	-	0,0066	4,5	0,0104	3,7	0,0062	8,7	0,3933	0,4
Acc.No. 1143/1 Rhl 5b	0,0440	0,6	0,0021	26,6	-	-	Spuren	-	-	-	-	-	Spuren	-	0,0075	8,4	-	-	0,3598	1,8
Acc.No. 1144/2 St 3a*	0,1158	1,2	0,0121	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0163	0,5	-	-	-	-
Acc.No. 1145 Z2 1a	0,0150	1,9	0,0184	2,4	-	-	-	-	0,0329	2,2	-	-	0,0268	0,8	0,0123	2,3	-	-	0,0465	3,3
Acc.No. 1145/1 BI 1a	0,0197	4,3	0,0099	2,7	-	-	-	-	0,0016	7,7	-	-	0,0033	9,3	0,0507	1,1	-	-	-	-
Acc.No. 1146 Z1 3b*	0,1274	3,0	0,0071	11,0	-	-	0,0154	7,3	-	-	-	-	0,0152	10,5	0,0237	4,6	-	-	-	-
Acc.No. 1146 Z2 3b*	0,4171	3,2	0,0083	2,9	-	-	0,0218	5,3	-	-	-	-	0,0235	4,9	0,0187	4,9	-	-	-	-
Acc.No. 1148 Z1 1g	0,0071	4,9	0,0136	3,6	-	-	-	-	0,0065	10,1	-	-	0,0124	2,0	0,0109	2,7	-	-	0,0250	6,5
Acc.No. 1148/1 BI 1g	0,0853	2,0	0,0200	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0137	1,6	0,0495	2,7	-	-	-	-
Acc.No. 1149 Z2 1a	0,0013	7,5	0,0051	3,2	-	-	-	-	0,0027	4,3	-	-	0,0055	1,1	0,0013	6,8	-	-	0,0074	5,1
Acc.No. 1150/1 St 3a	0,0529	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 1151 Z1 3cX*	0,2559	1,0	0,0347	1,5	-	-	0,0062	1,5	-	-	-	-	0,0464	2,4	0,0121	2,7	-	-	-	-
Acc.No. 1151 Z2 3cX*	0,2226	4,7	0,0205	1,7	-	-	0,0025	15,5	-	-	-	-	0,0207	11,2	0,0113	3,2	-	-	-	-
Acc.No. 1152 Z1 3a	0,1316	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0115	5,5	0,0133	5,5	-	-	-	-
Acc.No. 1153 D Z1 1a	0,0791	11,8	0,1088	0,7	-	-	-	-	0,0537	2,2	-	-	0,0493	2,2	0,0444	7,2	-	-	0,0462	8,9
Acc.No. 1153 D Z2 1a	0,0575	3,7	0,0900	1,4	-	-	-	-	0,0085	5,5	-	-	0,0714	0,6	0,0588	1,6	-	-	0,0616	0,5
Acc.No. 1153 Z1 1a	0,0223	17,1	0,0395	3,1	-	-	-	-	0,0111	1,3	-	-	0,0488	2,0	0,0083	3,0	0,0060	6,7	0,0616	1,6
Acc.No. 1153 Z2 1a	0,0207	7,4	0,0365	4,0	-	-	-	-	0,0247	11,8	-	-	0,0241	7,0	0,0114	4,8	0,0086	4,8	0,0293	2,3



# 7. Anhang

Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 1154 Z1 1a	0,1374	2,9	0,0848	0,9	-	-	-	-	0,0299	2,7	-	-	0,0443	5,8	0,0644	5,8	-	-	0,0387	3,9
Acc.No. 1154 Z2 1a	0,0258	3,4	0,0270	1,1	-	-	-	-	0,0169	5,4	-	-	0,0444	1,8	0,0180	4,5	-	-	0,0321	4,1
Acc.No. 1155 Z1 1a	0,2387	0,7	0,0310	0,7	-	-	-	-	0,0077	20,6	-	-	0,0448	3,9	0,0470	1,4	-	-	-	-
Acc.No. 1155 Z2 1a	0,0269	2,1	0,0291	3,4	-	-	-	-	0,0072	9,9	-	-	0,0385	2,5	0,0585	3,8	-	-	0,0382	ein Wer
Acc.No. 1156 Z2 1i*	0,0357	8,4	0,0563	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0381	3,5	0,0356	3,0	-	-	0,0280	3,6
Acc.No. 1156/1 Z 1i*	0,0242	6,9	0,0468	4,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0335	5,2	0,0273	3,8	-	-	0,0276	16,4
Acc.No. 1157 Z1 4a*	0,1559	2,0	0,0256	3,4	-	-	-	-	-	-	0,0638	0,3	0,0624	0,7	0,0140	3,3	-	-	-	-
Acc.No. 1157 Z2 4a*	0,0039	1,3	0,0025	1,0	-	-	-	-	-	-	0,0001	12,3	0,0049	3,4	0,0044	2,7	-	-	-	-
Acc.No. 1158 Z1 1i*	0,0742	2,1	0,0187	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0216	0,8	0,0095	2,4	-	-	0,0329	1,6
Acc.No. 1158 Z2 1i*	0,0291	5,4	0,0429	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0474	2,7	0,0118	7,1	-	-	0,0903	3,4
Acc.No. 1159 Z2 3a*	0,6121	4,8	-	-	0,2133	2,0	0,1326	5,8	0,0433	9,1	-	-	0,0266	9,6	0,0559	2,1	-	-	-	-
Acc.No. 1160 Z1 1a	0,0436	6,3	0,0435	1,8	-	-	Spuren	-	0,0740	2,9	-	-	0,0317	4,3	0,0359	1,3	-	-	0,1035	1,0
Acc.No. 1171 Z1 3X	0,6241	1,2	0,0258	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0295	6,2	0,0521	6,2	-	-	-	-
Acc.No. 1171 Z2 3X	0,4693	0,8	0,0123	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0126	4,0	0,0324	4,0	-	-	-	-
Acc.No. 1172 Z1 1i	0,0251	4,9	0,0220	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0203	7,5	0,0058	8,7	-	-	0,0365	7,2
Acc.No. 1172/2 Z 1i	0,0024	9,1	0,0043	13,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0109	1,8	0,0075	1,8	-	-	0,0848	6,3
Acc.No. 1173 Z1 4a*	0,0884	7,2	0,0169	10,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0110	16,8	0,1249	4,0	-	-	0,0000	-
Acc.No. 1173 Z2 4a*	0,2067	11,7	0,0248	11,4	-	-	-	-	-	-	0,1914	10,6	0,0448	10,4	0,0134	6,1	-	-	-	-
Acc.No. 1174 Z2 3a	0,0914	12,3	0,0141	13,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0110	23,4	0,0074	28,5	-	-	-	-
Acc.No. 1176 Z2 3a*	0,4527	2,3	-	-	-	-	0,0029	12,9	-	-	-	-	0,0056	15,8	0,0112	7,4	-	-	-	-
Acc.No. 1178 Z1 1i*	0,0008	10,6	0,0063	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0220	1,9	0,0041	1,6	-	-	0,1715	1,7
Acc.No. 1178 Z2 1i	0,0246	1,6	0,0332	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0854	2,6	0,0145	7,7	-	-	0,4103	0,7
Acc.No. 1180 Z2 1i	0,0739	3,2	0,0038	13,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1112	3,1	0,0336	2,7	-	-	0,5207	1,1
Acc.No. 1181/1 T 1j	0,0518	5,6	0,0222	4,3	-	-	-	-	0,0191	5,4	-	-	0,0136	5,8	0,0170	6,7	-	-	-	-
Acc.No. 1184 Z1 1a	0,0628	6,0	0,0107	10,2	-	-	-	-	0,0534	2,9	-	-	0,0206	6,3	0,0075	7,0	-	-	0,1100	4,8
Acc.No. 1184 Z2 1a	0,0249	1,3	0,0279	4,7	-	-	-	-	0,0292	5,6	-	-	0,0433	3,4	0,0159	5,2	-	-	0,1069	4,6
Acc.No. 1186/1 Z 4a	0,0075	5,7	0,0059	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0091	3,7	0,0030	2,5	0,0308	5,2	-	-
Acc.No. 1186/2 Z 4a	0,0813	1,6	0,0087	2,6	-	-	-	-	-	-	0,3600	0,3	0,0242	10,2	0,0191	0,4	-	-	-	-
Acc.No. 1186/5 Z 4a	0,0029	7,1	0,0082	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0037	2,0	0,0027	1,2	-	-	-	-
Acc.No. 1186/6 Z 4a	0,0030	1,1	0,0007	16,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0026	0,6	0,0016	2,3	-	-	-	-
Acc.No. 1187/1 BI 1a	0,0113	2,2	0,0089	0,5	-	-	-	-	0,0250	5,3	-	-	0,0080	13,0	0,0051	3,9	-	-	0,0352	4,2
Acc.No. 1187/2 BI 1a	0,0031	2,2	0,0040	4,8	-	-	-	-	0,0100	6,3	-	-	0,0042	12,8	0,0015	2,8	-	-	0,0124	2,5
Acc.No. 1188/1 BI 1j	0,0018	18,2	0,0069	4,6	-	-	-	-	0,0022	11,7	-	-	0,0150	8,1	0,0053	11,4	-	-	0,0118	4,3

## 7. Anhang

Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 1188/2 BI 1j	0,0087	4,1	0,0014	15,1	-	-	-	-	0,0027	9,7	-	-	0,0081	10,0	0,0038	2,9	-	-	0,0036	3,5
Acc.No. 1189 Z2 3a*	0,4058	1,7	0,0076	2,0	-	-	0,0180	4,7	-	-	-	-	0,0141	3,6	0,0278	1,6	-	-	-	-
Acc.No. 1190/1 Z 3X*	0,0497	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0064	8,8	-	-	-	-
Acc.No. 1190/2 Z 3X*	0,0639	7,7	0,0084	5,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0045	7,5	0,0069	4,5	-	-	-	-
Acc.No. 1191 Z1 3a	0,6801	3,9	0,0494	14,6	0,1176	12,6	0,0478	4,2	-	-	-	-	0,0406	9,8	0,0503	16,7	-	-	-	-
Acc.No. 1191 Z2 3a	0,6592	2,5	0,0335	17,5	0,1226	9,0	0,0459	14,3	-	-	-	-	0,0358	14,6	0,0364	17,9	-	-	-	-
Acc.No. 1194/1 BI 1a	0,0532	0,7	0,0163	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0082	1,8	0,0356	2,1	-	-	-	-
Acc.No. 1194/1 T 1a	0,0811	2,6	0,0152	6,8	-	-	-	-	0,0312	6,4	-	-	0,0248	6,1	0,0231	7,4	-	-	-	-
Acc.No. 1194/2 BI 1a	0,0777	5,7	0,0229	25,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0105	5,8	0,0539	13,4	-	-	-	-
Acc.No. 1195 Z1 3X*	0,4897	2,4	0,0479	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0123	5,0	0,0063	8,8	-	-	-	-
Acc.No. 1195 Z2 3X*	0,4229	0,9	0,0568	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0048	1,0	0,0051	2,3	-	-	-	-
Acc.No. 1196 Z1 3c	0,0310	2,2	0,0066	10,1	-	-	-	-	0,0302	2,0	-	-	0,0095	4,9	0,0104	4,2	-	-	-	-
Acc.No. 1196 Z2 3c	0,0439	2,0	0,0223	15,2	-	-	-	-	0,0083	9,0	-	-	0,0055	9,6	0,0089	1,9	-	-	-	-
Acc.No. 1198 Z1 1g	0,0059	6,4	0,0041	6,6	-	-	-	-	0,0196	8,0	-	-	0,0117	8,3	0,0058	9,1	-	-	0,0336	0,9
Acc.No. 1198 Z2 1g	0,0051	8,0	0,0037	6,7	-	-	-	-	0,0318	2,8	-	-	0,0249	3,4	0,0063	9,7	-	-	0,0361	4,2
Acc.No. 1198/1 T 1g	0,0497	2,7	0,0623	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1175	4,4	-	-	-	-
Acc.No. 1198/2 St 1g	0,0214	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0332	1,0	-	-	-	-
Acc.No. 1203 Z1 3cX*	0,0279	5,0	0,0081	24,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0049	15,5	0,0077	3,8	-	-	-	-
Acc.No. 1205/1 BI 5a*	0,0150	0,5	0,0013	1,3	0,0247	0,6	0,0035	0,6	-	-	-	-	0,0015	5,0	0,0015	2,0	-	-	-	-
Acc.No. 1205/2 BI 5a*	0,1577	0,3	0,0094	2,4	0,0506	0,2	0,0084	4,8	-	-	-	-	0,0087	4,3	0,0127	5,7	-	-	-	-
Acc.No. 1206/1 BI 1c	0,1011	1,7	0,0092	15,7	-	-	-	-	0,0064	3,8	-	-	0,0122	3,7	0,0547	0,9	-	-	-	-
Acc.No. 1206/1 T 1c	0,0583	0,4	0,0087	5,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0094	1,3	0,0209	8,2	-	-	-	-
Acc.No. 1206/2 Z 1c	0,0171	5,5	0,0120	3,4	-	-	-	-	0,0073	10,2	-	-	0,0220	3,7	0,0092	3,3	-	-	0,0314	7,7
Acc.No. 1207 Z1 1a	0,0100	17,5	0,0028	5,7	-	-	-	-	0,0085	8,8	-	-	0,0035	0,3	0,0094	6,1	-	-	0,0059	5,7
Acc.No. 1207/2 BI 1a	0,0590	1,3	0,0269	0,8	-	-	-	-	0,0295	0,5	-	-	-	-	0,0405	5,3	-	-	-	-
Acc.No. 1208/1 BI 1c	0,0246	2,9	0,0134	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0150	3,4	0,0205	3,3	-	-	-	-
Acc.No. 1208/2 BI 1c	0,0282	0,4	0,0251	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0527	0,7	-	-	-	-
Acc.No. 1215 Z1 3a*	0,3471	2,6	0,0164	8,0	0,0353	8,4	0,0088	8,4	-	-	-	-	0,0121	7,2	0,0083	3,1	-	-	-	-
Acc.No. 1215 Z1 3a*	0,7804	2,5	0,0087	7,4	0,0455	3,1	0,0082	3,1	-	-	-	-	0,0134	4,5	0,0172	4,0	-	-	-	-
Acc.No. 1215 Z2 3a*	0,7189	5,7	0,0351	10,9	0,0691	3,6	0,0685	11,9	-	-	-	-	0,0175	10,5	0,0189	11,6	-	-	-	-
Acc.No. 1215/2 Z 3a*	0,5831	2,9	0,0289	1,7	0,0615	5,1	0,0112	6,4	-	-	-	-	0,0159	9,6	0,0125	4,2	-	-	-	-
Acc.No. 1222 Z1 3cX	0,0127	1,5	0,0036	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0000	-	0,0037	2,9	-	-	0,0051	5,1
Acc.No. 1225 Z1 3X	0,2269	0,4	0,0072	9,3	-	-	-	-	0,0063	6,7	-	-	0,0100	2,9	0,0154	2,7	-	-	-	-

## 7. Anhang

Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 1225 Z2 3X*	0,1170	1,4	0,0043	4,2	-	-	-	-	0,0072	5,6	-	-	0,0112	2,7	0,0156	2,0	-	-	-	-
Acc.No. 1231 Z1 X	0,0273	1,5	0,0035	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0053	7,5	0,0129	1,5	-	-	-	-
Acc.No. 1231 Z2 X	0,0269	3,6	0,0034	8,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0052	5,3	0,0127	3,1	-	-	-	-
Acc.No. 1235 Z1 1a	0,0110	6,3	0,0173	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0117	6,8	0,0372	1,5	-	-	0,0202	3,9
Acc.No. 1235 Z2 1a	0,0027	2,8	0,0275	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0061	2,4	0,0361	2,4	-	-	0,0230	6,4
Acc.No. 1237 Z2 1a	0,0014	4,9	0,0142	1,5	-	-	-	-	0,0016	4,9	-	-	0,0040	4,9	0,0244	4,9	-	-	0,0035	9,7
Acc.No. 1239 Z1 3a*	0,5249	1,7	0,0103	9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0050	4,2	-	-	0,0000	-
Acc.No. 1239 Z2 3a*	0,1623	1,8	0,0198	5,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0056	3,5	-	-	-	-
Acc.No. 1240 Z2 1i	0,0168	2,6	0,0024	7,6	-	-	-	-	0,0758	0,6	-	-	0,0123	3,2	0,0128	6,4	-	-	-	-
Acc.No. 1242 Z1 1a	0,0354	0,6	0,0096	0,6	-	-	-	-	0,0017	13,2	-	-	0,0625	1,4	0,0026	9,0	-	-	0,0018	7,7
Acc.No. 1242 Z2 1a	0,0209	2,2	0,0427	1,6	-	-	-	-	0,0027	2,0	-	-	0,0094	6,1	0,0354	2,5	-	-	0,0058	5,1
Acc.No. 1243 Z4 3a*	0,0514	2,7	0,0205	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0383	3,9	-	-	-	-
Acc.No. 1244/2 Z 3a*	0,2731	1,4	0,0067	3,9	0,0069	7,9	0,0048	4,7	-	-	-	-	0,0023	5,3	0,0063	5,3	0,0026	4,6	-	-
Acc.No. 1252 Z1 3a*	0,9233	1,5	0,1993	1,5	-	-	0,0149	5,1	-	-	-	-	0,0282	5,0	0,0285	3,5	-	-	-	-
Acc.No. 2068/1 Z 6b	0,1214	0,6	0,0098	1,3	0,1845	0,8	0,0187	0,8	-	-	-	-	0,0235	0,6	0,0192	2,4	-	-	-	-
Acc.No. 2068/2 Z 6b	0,6889	0,8	0,0290	15,5	0,2534	1,1	0,0550	5,5	-	-	-	-	0,0753	5,1	0,0106	5,4	-	-	-	-
Acc.No. 2102/2 Z 3c	0,0291	5,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0072	2,5	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 2143/1 Z 2c	2,0118	3,5	0,0458	4,4	0,0335	3,6	0,4066	2,5	-	-	-	-	0,1390	3,0	0,2951	2,9	0,0523	4,7	-	-
Acc.No. 2143/2 Z 2c	0,8304	6,3	0,0385	2,2	0,0061	8,2	0,0831	4,3	-	-	-	-	0,0376	1,2	0,0870	3,9	0,0513	3,9	-	-
Acc.No. 2146/1 Z 2c	0,5770	2,7	0,0119	6,9	0,0051	5,4	0,0866	4,0	-	-	-	-	0,0272	1,6	0,0192	5,2	0,0702	8,7	-	-
Acc.No. 2146/2 Z 2c	1,2534	6,2	0,0159	5,3	0,0173	7,2	0,2766	6,4	-	-	-	-	0,0443	10,7	0,0628	5,2	0,0369	5,2	-	-
Acc.No. 2147/1 Z 2c	0,9266	3,1	0,0147	3,8	0,0113	8,3	0,0978	5,5	-	-	-	-	0,0600	3,7	0,1054	0,8	0,0447	2,7	-	-
Acc.No. 2147/2 Z 2c	0,9030	3,1	0,0265	2,8	0,0108	8,5	0,0983	5,9	-	-	-	-	0,0640	8,6	0,0930	1,5	0,0743	17,3	-	-
Acc.No. 2154/1 Z 2c	0,6835	0,8	0,0279	9,0	0,0869	7,9	0,2456	5,4	-	-	-	-	0,0296	28,9	0,0686	5,7	0,0000	7,7	-	-
Acc.No. 2154/2 Z 2c	0,7134	2,1	0,0106	7,9	0,0110	5,0	0,1248	6,6	-	-	-	-	0,0650	10,2	0,0271	2,0	0,1334	2,0	-	-
Acc.No. 2181/1 Z 2c*	0,1307	3,6	0,0105	9,3	0,0063	13,2	0,0964	2,3	-	-	-	-	0,0234	7,7	0,0079	5,1	0,0337	5,3	-	-
Acc.No. 2181/2 Z 2c*	0,1501	3,9	0,0130	7,5	0,0066	6,9	0,1016	2,8	-	-	-	-	0,0262	5,9	0,0092	1,9	0,0323	1,9	-	-
Acc.No. 2205/2 Br Z 3a	0,6066	2,1	-	-	0,1182	1,0	0,0377	4,9	-	-	-	-	0,0038	3,7	0,0210	7,1	0,0192	12,7	-	-
Acc.No. 2205/2 Z 3a	0,3479	1,3	0,0039	19,9	0,1324	4,7	0,0170	3,7	-	-	-	-	0,0217	6,7	0,0138	6,1	0,0140	6,1	-	-
Acc.No. 2205/3 Z 3a	0,3542	0,9	0,0092	13,7	0,1233	1,5	0,0829	2,5	-	-	-	-	0,0353	0,4	0,0233	2,5	-	-	-	-
Acc.No. 2208/1 Z 3c	0,2393	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 2209 Z1 3a	0,2599	3,2	0,0092	0,9	0,1152	3,0	0,0106	3,0	-	-	-	-	0,0122	3,0	0,0198	3,0	-	-	0,1569	4,6
Acc.No. 2213/1 Z 3a	0,0300	0,7	0,0030	11,1	0,0566	0,1	0,0088	0,1	-	-	-	-	0,0052	0,1	0,0152	1,1	-	-	-	-

Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 2213/2 Z 3a	0.7498	9.0	0.0046	11.3	0.0454	10.0	0.0717	10.9	-	-	-	-	0.0091	3.6	0.0232	10.9	-	-	-	-
Acc.No. 2215/1 Z 3a	0.9238	0.4	0.0082	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0156	5.8	0.0512	1.4	-	-	-	-
Acc.No. 2222 Z2 3c	0.0356	2.1	0.0147	1.6	-	-	0.0054	11.0	-	-	-	-	0.0214	4.4	0.0454	2.6	-	-	-	-
Acc.No. 2228 Z1 3c	0.0234	1.4	0.0140	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0136	10.1	0.0413	3.1	-	-	-	-
Acc.No. 2233/2 Z 6b	0.0271	1.6	0.0124	6.9	0.0552	3.3	0.0295	13.3	-	-	-	-	0.0058	13.3	0.0549	1.7	-	-	-	-
Acc.No. 4143 Z1 3d	0.1123	0.9	0.0719	1.3	0.2746	2.6	0.2159	2.2	-	-	-	-	0.0197	5.8	0.0744	1.7	-	-	-	-
Acc.No. 4143 Z2 3d	0.0958	0.9	0.0613	1.3	0.2341	2.6	0.1840	2.2	-	-	-	-	0.0168	5.8	0.0635	1.7	-	-	-	-
Acc.No. 4199/1 Z 1k	0.0088	7.7	0.0051	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0008	2.3	0.0126	4.3	-	-	0.0590	2.4
Acc.No. 4204/1 Z 5a	0.1048	3.5	0.0612	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0357	3.0	0.0395	1.7	-	-	-	-
Acc.No. 4204/2 Z 5a	1.0564	1.4	0.0294	5.1	-	-	0.0243	1.1	-	-	-	-	0.0852	1.1	0.0286	1.8	-	-	-	-
Acc.No. 4206 Z1 1i	0.4088	0.5	0.0074	1.2	-	-	-	-	0.2911	4.3	-	-	0.0783	5.8	0.0488	3.1	-	-	-	-
Acc.No. 4206 Z2 1i	0.1033	13.1	0.0167	8.6	-	-	-	-	0.2066	18.8	-	-	0.1409	10.3	0.0661	6.9	-	-	-	-
Acc.No. 4208/1 Z 2b	0.8157	10.7	-	-	-	-	0.1254	8.6	-	-	-	-	0.0317	8.6	0.1379	14.2	-	-	-	-
Acc.No. 4208/2 Z 2b	0.4814	4.1	-	-	0.0287	9.5	0.1539	5.9	-	-	-	-	0.0523	2.9	0.0344	5.9	0.0437	11.6	-	-
Acc.No. 4209/1 Z 5a	0.1411	3.5	-	-	-	-	0.5639	2.5	0.1915	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 4211/2 Z 1b	0.1253	2.7	0.0543	0.5	-	-	-	-	0.1538	0.1	-	-	0.0423	1.5	0.0186	6.1	-	-	0.0364	9.3
Acc.No. 4212/2 Z 5b	0.3460	1.6	-	-	-	-	-	-	0.0038	13.2	-	-	0.0176	12.6	0.0393	3.3	-	-	0.4966	0.9
Acc.No. 4213/1 Z 1b	0.0360	5.0	0.0205	0.4	-	-	-	-	0.0622	2.4	-	-	0.0579	7.4	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 4217/2 Z 6b	0.2684	1.9	-	-	0.0417	0.2	0.0306	6.1	-	-	-	-	0.0429	3.2	0.0239	2.1	-	-	-	-
Acc.No. 4218/1 Z 1b	0.0586	7.5	0.0199	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0130	5.2	-	-	0.2272	4.1
Acc.No. 4218/2 Z 1b	0.0072	3.9	0.0260	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0259	1.8	0.0084	5.0	-	-	0.1169	1.3
Acc.No. 4223/1 Z 3a	0.4030	0.7	-	-	0.9038	1.2	-	-	-	-	-	-	0.1602	3.3	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 4223/2 Z 3a	0.4964	0.4	-	-	1.5520	0.4	0.0477	2.6	-	-	-	-	0.0219	8.4	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 4224/2 Z 5a	0.1161	5.3	0.0141	6.6	0.2181	3.0	0.0501	10.6	-	-	-	-	0.0057	12.6	0.0085	12.6	-	-	-	-
Acc.No. 4238/2 Z 1i	0.0088	4.9	0.0096	5.1	-	-	-	-	0.0461	1.2	-	-	0.0464	2.2	0.0157	10.7	-	-	-	-
Acc.No. 4241 Z2 1i	0.1394	5.6	0.0291	6.7	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0319	4.5	0.0508	4.5	-	-	0.3178	5.5
Acc.No. 4242 Z1 1e	0.0029	16.7	0.0006	16.2	-	-	-	-	0.0268	3.9	-	-	0.0042	9.1	0.0087	6.4	-	-	0.0874	8.1
Acc.No. 4242/2 Z 1d	0.0317	6.6	0.0061	5.3	-	-	-	-	0.0558	0.9	-	-	0.0286	0.9	0.0247	1.6	-	-	0.0584	1.1
Acc.No. 4246 Z2 1i	0.0201	6.0	0.0155	4.2	-	-	-	-	0.0111	15.3	-	-	0.0589	1.0	0.0024	5.5	-	-	0.0472	1.3
Acc.No. 4247/1 Z 1f	0.0216	0.4	0.0019	4.1	-	-	-	-	1.5769	0.2	-	-	0.0239	5.5	0.0477	1.1	-	-	-	-
Acc.No. 4247/1 Z 1f	0.0178	14.8	0.0182	10.8	-	-	-	-	1.0841	2.7	-	-	0.1921	12.2	0.0442	3.3	-	-	-	-
Acc.No. 4247/2 Z 1f	0.0180	1.8	0.0222	1.0	-	-	-	-	1.0755	1.1	-	-	0.1512	7.5	0.0508	1.6	-	-	-	-
Acc.No. 4247/2 Z 1f	0.0233	0.7	0.0241	1.3	-	-	-	-	0.3056	0.3	-	-	0.0536	2.3	0.0763	1.5	-	-	-	-



Probe	Arg	SD [%]	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGH/IA	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 4248 Z1 1h	0,0025	6,6	0,0032	17,9	-	-	-	-	0,0273	4,2	-	-	0,0062	10,7	0,0170	3,3	-	-	0,1256	0,4
Acc.No. 4249 Z1 5a	0,0581	15,0	0,0069	9,2	0,1715	6,6	0,0241	3,1	-	-	-	-	0,0127	7,6	0,0125	1,8	-	-	-	-
Acc.No. 4250 Z1 1b	0,0567	11,2	0,0029	15,2	-	-	-	-	0,0293	12,5	-	-	0,0197	7,4	0,0111	8,9	-	-	0,0413	9,7
Acc.No. 4250/2 Z 1b	0,0189	6,6	0,0036	5,3	-	-	-	-	0,0333	0,9	-	-	0,0171	0,9	0,0147	1,6	-	-	0,0336	1,1
Acc.No. 4252 Z1 5a	0,0330	2,0	0,0004	18,8	0,2785	0,5	0,0092	15,1	-	-	-	-	0,0037	2,5	0,0215	1,4	0,0122	4,8	-	-
Acc.No. 4272 Z1 X*	0,2974	2,0	0,0390	11,5	0,0094	3,3	0,0107	11,9	-	-	-	-	0,0246	9,2	0,0540	2,1	-	-	-	-
Acc.No. 4272 Z2 X*	0,1207	0,7	0,0264	2,0	0,0041	1,2	0,0109	3,2	-	-	-	-	0,0271	0,8	0,0205	0,6	-	-	-	-
Acc.No. 4276 Z2 1f*	0,0522	4,0	0,0046	6,9	-	-	-	-	0,3174	2,6	-	-	0,0516	6,3	0,0356	7,3	-	-	0,1103	4,4
Acc.No. 4281 Z1 2b*	0,0035	4,5	0,0034	0,3	-	-	0,0506	1,8	-	-	-	-	0,0047	1,1	0,0042	7,9	-	-	-	-
Acc.No. 4281 Z2 2b*	0,0080	2,5	0,0033	1,2	-	-	0,0263	1,7	-	-	-	-	0,0040	4,2	0,0032	2,5	-	-	-	-
Acc.No. 4284 Z1 1m*	0,0009	10,4	0,0019	7,6	-	-	-	-	0,0260	9,4	-	-	0,0106	6,9	0,0041	15,5	-	-	0,0143	8,0
Acc.No. 4284 Z2 1m*	0,0029	9,5	0,0012	9,2	-	-	-	-	0,0353	1,1	-	-	0,0027	2,7	0,0053	4,1	-	-	0,0453	7,9
Acc.No. 4286 Z1 1e*	0,0145	7,2	0,0076	4,9	-	-	-	-	0,0030	8,6	-	-	0,0551	6,9	0,0056	18,0	-	-	0,0058	8,1
Acc.No. 4286 Z2 1e*	0,0196	5,5	0,0060	4,6	-	-	-	-	0,0039	7,8	-	-	0,0626	5,4	0,0073	18,4	-	-	0,0034	17,6
Acc.No. 4288 Z1 1e*	0,0012	28,2	0,0014	9,1	-	-	-	-	0,0011	4,9	-	-	0,0013	10,0	0,0014	4,0	-	-	Spuren	-
Acc.No. 4288 Z2 1e*	0,0016	20,6	0,0014	5,3	-	-	-	-	0,0013	30,0	-	-	0,0014	8,8	0,0011	13,4	-	-	Spuren	-
Acc.No. 4289 Z1 2b*	0,0889	1,2	0,0055	2,3	-	-	0,0182	2,2	-	-	-	-	0,0022	5,9	0,0032	1,8	-	-	-	-
Acc.No. 4289 Z2 2b*	0,0988	4,7	0,0041	9,0	-	-	0,0115	11,3	-	-	-	-	0,0017	4,4	0,0034	3,4	-	-	-	-
Acc.No. 4293 Z1 1f*	0,0040	3,7	0,0120	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0051	13,8	0,0117	0,7	-	-	0,0690	1,1
Acc.No. 4293 Z2 1f*	0,0039	2,9	0,0104	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0049	16,4	0,0109	2,6	-	-	0,1010	1,7
Tax 5354 Z2 4a	0,5521	2,0	0,0350	5,3	-	-	-	-	-	-	0,1046	4,1	0,1838	0,7	0,0158	3,3	-	-	-	-
Acc.No. 6077 Z1 2b	1,0449	0,6	0,0266	6,5	-	-	0,0645	1,9	-	-	-	-	0,0081	6,3	0,2044	0,9	-	-	-	-
Acc.No. 6077 Z2 2b	0,6147	2,6	0,0020	15,3	-	-	0,0301	16,1	-	-	-	-	0,0079	16,7	0,0335	10,2	-	-	-	-
Acc.No. 6129/5 Z 2b	0,3297	5,0	0,0193	5,9	-	-	0,1390	4,1	-	-	-	-	0,0268	3,3	0,0474	2,3	0,0328	2,3	-	-
Acc.No. 6129/6 Z 2b	0,3885	5,9	0,0088	21,0	-	-	0,2187	1,4	-	-	-	-	0,0248	2,5	0,0461	8,9	0,1027	8,9	-	-
Acc.No. 6135 Z1 2b	0,4421	1,6	0,0098	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0104	3,9	0,0435	1,6	-	-	-	-
Acc.No. 6135 Z2 2b	0,5500	0,7	0,0149	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0134	2,1	0,1092	1,1	-	-	-	-
Acc.No. 6161/1 Z 6a	0,2949	5,1	-	-	0,1330	1,7	-	-	-	-	-	-	0,0213	2,4	0,0541	3,8	-	-	-	-
Acc.No. 6161/2 Z 6a	1,7282	3,7	-	-	0,5313	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1553	2,0	-	-	-	-
Acc.No. 6182 Z1 2b	0,3937	0,9	0,0134	15,1	-	-	0,1921	3,4	-	-	-	-	0,0369	3,4	0,0849	4,0	0,0374	4,0	-	-
Acc.No. 6182 Z2 2b	0,3457	2,3	0,0216	4,5	-	-	0,0333	14,8	-	-	-	-	0,0284	14,8	0,0470	4,7	0,0395	4,7	0,0207	8,1
Acc.No. 6183/1 Z 5a	0,0810	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0264	13,6	-	-	-	-	-	-
Acc.No. 6183/2 Z 5a	0,1734	3,1	-	-	-	-	-	-	0,0148	8,2	-	-	0,0187	11,2	0,0513	2,5	-	-	-	-

7. Anhang

Probe	Arg	Thr	SD [%]	A	SD [%]	IA	SD [%]	Ma	SD [%]	DGHI A	SD [%]	Tyr	SD [%]	Ala	SD [%]	P	SD [%]	Pyro-CSO	SD [%]
Acc.No. 6186 D Z1 2b	0,2066	1,2	0,0069	2,2	-	0,1703	0,8	-	-	-	-	0,0311	6,3	0,0537	2,3	0,0346	3,2	-	-
Acc.No. 6186 D Z2 2b	0,0427	2,7	0,0098	2,2	-	0,0128	7,2	-	-	-	-	0,0113	2,8	0,0117	7,6	0,0131	2,7	-	-
Acc.No. 6186/1 Z 2b	0,3200	2,0	-	-	-	0,1383	2,9	-	-	-	-	0,0551	1,2	0,0464	11,1	0,0425	8,8	-	-
Acc.No. 6186/2 Z 2b	0,2070	6,3	-	-	-	0,0835	9,1	-	-	-	-	0,0276	11,7	0,0386	7,4	0,0362	13,7	-	-
Acc.No. 6197/1 Z 2a*	1,4206	0,8	0,4048	3,3	-	0,10180	0,3	-	-	-	-	0,6508	3,8	0,4666	1,7	0,1648	3,1	-	-
Acc.No. 6200 Z1 2b	0,1733	5,5	0,0048	7,6	-	0,0251	7,7	-	-	-	-	0,0151	15,2	0,0474	5,5	0,0490	12,1	-	-
Acc.No. 6200 Z2 2b	0,3097	2,2	0,0117	7,3	-	0,0272	3,3	-	-	-	-	0,0198	5,2	0,0411	4,0	0,0518	18,1	-	-
Acc.No. 6205 Z1 2b*	0,7292	15,8	-	-	-	0,0183	17,4	-	-	-	-	0,0107	10,5	0,0238	14,3	0,0238	14,3	-	-
Acc.No. 6205 Z2 2b*	0,6074	6,7	-	-	-	0,0148	7,9	-	-	-	-	0,0150	5,8	0,0295	6,1	0,0299	6,1	-	-
Acc.No. 6206/1 Z 6a	0,1590	0,8	-	-	0,0269	6,7	0,2453	1,6	-	-	-	-	-	0,0154	6,3	0,0771	2,1	-	-
Acc.No. 6206/2 Z 6a	0,2718	0,3	-	-	-	0,3952	3,0	-	-	-	-	-	-	0,0081	7,5	0,0924	0,8	-	-
Acc.No. 6207/2 Z 6b	0,0109	5,6	0,0035	21,3	0,0089	1,7	-	0,0012	10,1	-	-	0,0077	2,0	0,0225	0,5	-	-	-	-
Acc.No. 6208/2 Z 6a	0,5382	1,4	-	-	-	0,1103	14,9	-	-	-	-	0,2803	1,9	0,0768	1,2	-	-	0,6642	2,4
Acc.No. 6220/1 Z 6b	0,7370	5,5	0,0103	8,9	0,8656	0,7	-	0,1061	22,6	-	-	0,1078	12,9	0,1168	12,9	-	-	-	-
Acc.No. 6222/1 Z 5a	-	-	0,1616	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3992	1,4	-	-	-	-
Acc.No. 6223/1 Z 6a	0,2800	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0389	3,2	-	-	0,7883	2,4
Acc.No. 6223/2 Blä 6a	0,0694	6,9	0,1219	2,5	-	-	-	-	-	-	-	0,0671	2,7	0,2000	3,3	-	-	0,1225	9,9
Acc.No. 6223/2 Z 6a	0,6998	10,6	0,0755	15,5	-	-	-	0,0221	7,2	-	-	0,1177	9,4	0,0865	2,9	-	-	0,8353	9,0
Acc.No. 6224/1 Z 2a*	0,4792	0,4	0,0624	0,5	-	1,8220	2,8	-	-	-	-	-	-	0,0857	2,0	0,1947	1,7	-	-
Acc.No. 6224/2 Z 2a*	1,5517	3,0	0,0342	9,0	-	0,7285	2,7	-	-	-	-	-	-	0,2219	10,2	0,0109	10,4	-	-
Acc.No. 6234/2 Z 5a	0,0505	4,3	0,0072	20,8	0,0631	3,6	-	0,0156	10,9	-	-	0,0146	12,6	0,0153	7,4	-	-	-	-
Acc.No. 6236 Z1 2b*	0,0554	2,6	0,0060	4,5	-	0,0454	5,5	-	-	-	-	0,0067	12,4	0,0115	7,5	-	-	-	-
Acc.No. 6236 Z2 2b*	0,0882	5,9	0,0279	9,8	-	0,0885	5,4	-	-	-	-	0,0143	2,4	0,0192	9,3	-	-	-	-
Acc.No. 6240/1 Z 1c	0,0260	2,4	0,0205	6,2	-	-	-	-	-	-	-	0,0240	2,6	0,0082	4,5	-	-	0,1842	1,9
Acc.No. 6240/2 Z 1c	0,0228	23,3	0,0162	21,0	-	-	-	-	-	-	-	0,0203	2,3	0,0068	29,8	-	-	0,1208	21,8
Acc.No. 6245/2 Z 5a	0,0305	19,4	0,0359	6,5	0,0656	3,8	-	-	-	-	-	-	-	0,0285	2,8	-	-	-	-
Acc.No. 6255/1 Z 5a	0,0865	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0239	1,1	-	-	-	-
Acc.No. 6256/1 Z 1c	0,0187	0,9	0,0165	3,9	-	-	-	-	-	-	-	0,0175	2,0	0,0092	1,0	-	-	0,1718	0,5
Acc.No. 6256/2 Z 1c	-	-	0,0045	1,6	-	-	-	-	-	-	-	0,0113	2,9	0,0072	3,1	-	-	0,2933	1,6
Acc.No. 6259 Z1 2b*	0,0592	1,0	0,0082	5,5	-	0,1051	4,5	-	-	-	-	-	-	0,0835	4,6	0,1416	4,6	-	-
Acc.No. 6259 Z2 2b*	0,1682	6,3	0,0106	1,4	-	0,1446	4,8	-	-	-	-	-	-	0,1486	4,3	0,0805	14,0	-	-
Acc.No. 6261 Z1 2b*	0,4611	1,9	0,0114	6,3	-	0,1161	2,4	-	-	-	-	-	-	0,0158	7,7	0,1369	6,3	-	-
Acc.No. 6261 Z2 2b*	0,2846	0,3	0,0120	8,9	-	0,2060	2,6	-	-	-	-	-	-	0,1174	1,0	0,0972	1,0	-	-

## 7. Anhang

Probe	HIA	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Tax 0093 Z1 4a	0,1417	1,5	0,0985	4,8	0,0098	3,0	0,5300
Tax 0098 Z7 4a	0,2866	0,5	0,0192	1,1	0,0679	4,0	0,1600
Tax 0098 Z8 4a	0,3621	1,9	0,0459	8,1	0,0509	5,3	0,2600
Tax 0653 Z8 1i	-	-	-	-	0,0196	1,8	0,8915
Acc.No. 1008 Z2 2b*	-	-	-	-	0,0081	6,8	0,1800
Acc.No. 1023 Z1 2b	-	-	-	-	0,0117	17,8	0,9300
Acc.No. 1023 Z2 2b	-	-	-	-	0,0021	2,4	0,8500
Acc.No. 1054/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0117	5,9	0,6617
Acc.No. 1054/2 Z 1a	-	-	-	-	0,0245	4,8	0,6117
Acc.No. 1060/2 Z 1a	-	-	-	-	0,0195	3,7	0,2764
Acc.No. 1062/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0433	4,3	0,5316
Acc.No. 1062/2 Z 1a	-	-	-	-	0,0325	4,2	0,3484
Acc.No. 1063/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0191	9,1	0,3659
Acc.No. 1063/2 Z 1a	-	-	-	-	0,0087	8,1	0,4293
Acc.No. 1064/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0023	2,0	0,7507
Acc.No. 1064/2 Z 1a	-	-	-	-	0,0064	2,0	0,8020
Acc.No. 1067/1 Z 3b	-	-	-	-	0,0521	0,7	0,2756
Acc.No. 1067/2 Z 3b	-	-	-	-	0,0430	3,7	0,3125
Acc.No. 1069/1 Z 3b	-	-	-	-	0,0269	1,1	0,3115
Acc.No. 1069/2 Z 3b	-	-	-	-	0,0134	2,5	0,3422
Acc.No. 1070/1 Blä 3a	-	-	-	-	0,0807	2,3	0,2481
Acc.No. 1070/2 Blä 3a	-	-	-	-	0,1365	2,8	0,2814
Acc.No. 1081/1 Z 3a*	-	-	-	-	0,0389	2,2	0,3019
Acc.No. 1081/2 Z 3a*	-	-	-	-	0,0257	13,7	0,4057
Acc.No. 1083/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0151	1,8	0,5900
Acc.No. 1086/2 Z 1i	-	-	-	-	0,0119	5,9	0,6061
Acc.No. 1087/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0769	5,9	0,5180
Acc.No. 1087/2 Z 3a	-	-	-	-	0,0082	14,3	0,5556
Acc.No. 1088/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0065	1,7	0,8299
Acc.No. 1090/2 Z 1i	-	-	-	-	0,0065	2,8	0,5220
Acc.No. 1093/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0080	0,6	0,5946
Acc.No. 1093/2 Z 1a	-	-	-	-	0,0102	2,6	0,7101
Acc.No. 1095/2 Z 1j	-	-	-	-	0,0209	0,7	0,6166
Acc.No. 1098/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0064	2 Werte	0,6724

Probe	HIA	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 1107/2 Z 1j	-	-	-	-	0,0438	1,1	0,7076
Acc.No. 1110/1 Blä 1j	-	-	-	-	0,0249	7,7	0,7880
Acc.No. 1110/2 Z 1j	-	-	-	-	0,0136	2,4	0,7852
Acc.No. 1112/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0041	1,4	0,7918
Acc.No. 1126/2 Z 3a	-	-	-	-	0,0050	9,6	0,4101
Acc.No. 1127/2 Blä 3aX*	-	-	-	-	0,2053	9,0	0,2648
Acc.No. 1129 Z5 2b*	-	-	-	-	0,0350	9,4	0,6900
Acc.No. 1129 Z6 2b*	-	-	-	-	0,0228	10,2	0,6600
Acc.No. 1133/2 Blä 5a*	-	-	-	-	0,2781	3,9	0,1997
Acc.No. 1133/2 Z 5a*	-	-	-	-	0,0251	4,0	0,0945
Acc.No. 1139/1 Bl 3e	-	-	-	-	0,0156	11,4	2,2746
Acc.No. 1139/2 Bl 3e	-	-	-	-	0,0165	2 Werte	2,0788
Acc.No. 1141/1 Bl 3c	-	-	-	-	0,0390	2,1	0,7945
Acc.No. 1141/1 Bl 3c	-	-	-	-	0,0183	3,6	0,7945
Acc.No. 1142/1 Z 1a	-	-	-	-	0,0398	1,4	0,5000
Acc.No. 1142/2 Bl 1a	-	-	-	-	0,0005	14,8	2,8900
Acc.No. 1143 Z2 5b	0,0064	4,4	-	-	0,0139	1,9	0,3992
Acc.No. 1143/1 Rht 5b	-	-	-	-	0,0015	4,6	0,3645
Acc.No. 1144/2 St 3a*	-	-	-	-	0,0119	0,9	0,2448
Acc.No. 1145 Z2 1a	-	-	-	-	0,0297	1,3	0,5490
Acc.No. 1145/1 Bl 1a	-	-	-	-	0,0382	2,8	2,4889
Acc.No. 1146 Z1 3b*	-	-	-	-	0,0305	6,2	0,6260
Acc.No. 1146 Z2 3b*	-	-	-	-	0,0376	1,5	0,4150
Acc.No. 1148 Z1 1g	-	-	-	-	0,0242	1,6	0,5400
Acc.No. 1148/1 Bl 1g	-	-	-	-	0,0297	3,7	1,3035
Acc.No. 1149 Z2 1a	-	-	-	-	0,0084	1,1	2,4889
Acc.No. 1150/1 St 3a	-	-	-	-	0,0186	5,4	0,2023
Acc.No. 1151 Z1 3cX*	-	-	-	-	0,1010	4,2	0,2100
Acc.No. 1151 Z2 3cX*	-	-	-	-	0,0509	6,7	0,5366
Acc.No. 1152 Z1 3a	-	-	-	-	0,0093	6,2	0,4963
Acc.No. 1153 D Z1 1a	-	-	-	-	0,1815	1,5	0,3651
Acc.No. 1153 D Z2 1a	-	-	-	-	0,1514	4,5	0,4440
Acc.No. 1153 Z1 1a	-	-	-	-	0,0633	1,0	0,4990
Acc.No. 1153 Z2 1a	-	-	-	-	0,0489	0,9	0,5770

Probe	H/A	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 1154 Z1 1a	-	-	-	0,1284	2,1	0,1284	0,2949
Acc.No. 1154 Z2 1a	-	-	-	0,0749	0,9	0,0749	0,5737
Acc.No. 1155 Z1 1a	-	-	-	0,1611	1,7	0,1611	0,6391
Acc.No. 1155 Z2 1a	-	-	-	0,0852	0,8	0,0852	0,6851
Acc.No. 1156 Z1 1*	-	-	-	0,0689	1,0	0,0689	0,5662
Acc.No. 1156 Z2 1*	-	-	-	0,0459	2,9	0,0459	0,3491
Acc.No. 1157 Z1 4a*	0,0650	0,6	0,0209	1,8	0,0659	0,6	0,5800
Acc.No. 1157 Z2 4a*	0,0507	3,1	0,0164	4,8	0,0074	5,0	0,7800
Acc.No. 1158 Z1 1*	-	-	-	0,0382	1,0	0,0382	0,8900
Acc.No. 1158 Z2 1*	-	-	-	0,0583	2,2	0,0583	0,5600
Acc.No. 1159 Z1 3a*	-	-	-	0,0186	5,5	0,0186	0,4080
Acc.No. 1160 Z1 1a	-	-	-	0,0576	2,1	0,0576	0,6064
Acc.No. 1171 Z1 3X	-	-	-	0,0630	1,6	0,0630	0,5200
Acc.No. 1171 Z2 3X	-	-	-	0,0312	1,2	0,0312	0,7800
Acc.No. 1172 Z1 1i	-	-	-	0,0432	2,9	0,0432	0,8089
Acc.No. 1172 Z2 1i	-	-	-	0,0289	2,7	0,0289	0,6831
Acc.No. 1173 Z1 4a*	-	-	-	0,0402	6,9	0,0402	0,4400
Acc.No. 1173 Z2 4a*	0,0874	12,1	0,0242	11,3	0,0539	13,8	0,5700
Acc.No. 1174 Z2 3a	-	-	-	0,0270	18,2	0,0270	0,7400
Acc.No. 1176 Z2 3a*	-	-	-	0,0042	1,4	0,0042	0,6123
Acc.No. 1178 Z1 1*	-	-	-	0,0047	5,3	0,0047	0,7700
Acc.No. 1178 Z2 1i	-	-	-	0,0436	1,9	0,0436	0,7100
Acc.No. 1180 Z2 1i	-	-	-	0,1303	5,8	0,1303	0,2700
Acc.No. 1181 Z1 1j	-	-	-	0,0299	4,3	0,0299	0,9822
Acc.No. 1184 Z1 1a	-	-	-	0,0270	6,0	0,0270	0,6300
Acc.No. 1184 Z2 1a	-	-	-	0,0796	2,2	0,0796	0,4400
Acc.No. 1186 Z1 4a	0,0284	3,5	0,0105	2,9	0,0108	1,3	0,8960
Acc.No. 1186 Z2 4a	0,0522	2,7	0,0266	5,1	0,0020	5,4	0,8980
Acc.No. 1186 Z3 4a	0,0617	4,1	0,0127	1,4	0,0033	2,2	1,9143
Acc.No. 1186 Z4 4a	0,0493	1,3	0,0102	0,4	0,0024	0,4	0,3572
Acc.No. 1187 Z1 1a	-	-	-	0,0173	3,8	0,0173	1,4313
Acc.No. 1187 Z2 1a	-	-	-	0,0036	6,0	0,0036	1,8957
Acc.No. 1188 Z1 1j	-	-	-	0,0100	1,6	0,0100	0,7143

Probe	H/A	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 1188 Z2 BI 1j	-	-	-	-	0,0017	2,7	0,7369
Acc.No. 1189 Z2 3a*	-	-	-	-	0,0127	1,7	0,3176
Acc.No. 1190 Z1 3X*	-	-	-	-	0,0152	-	0,2709
Acc.No. 1190 Z2 3X*	-	-	-	-	0,0081	5,3	0,3382
Acc.No. 1191 Z1 3a	-	-	-	-	0,0788	9,1	0,3100
Acc.No. 1191 Z2 3a	-	-	-	-	0,0661	0,8	0,3300
Acc.No. 1194 Z1 BI 1a	-	-	-	-	0,0267	0,3	1,3561
Acc.No. 1194 Z1 T 1a	-	-	-	-	0,0079	15,8	1,1988
Acc.No. 1194 Z2 BI 1a	-	-	-	-	0,0411	7,3	1,9048
Acc.No. 1195 Z1 3X*	-	-	-	-	0,0151	4,5	0,3700
Acc.No. 1195 Z2 3X*	-	-	-	-	0,0143	5,6	0,7200
Acc.No. 1196 Z1 3c	-	-	-	-	0,0054	4,2	0,3700
Acc.No. 1196 Z2 3c	-	-	-	-	0,0044	5,4	0,7200
Acc.No. 1198 Z1 1g	-	-	-	-	0,0091	9,7	0,2900
Acc.No. 1198 Z2 1g	-	-	-	-	0,0221	4,2	0,3300
Acc.No. 1198 Z1 T 1g	-	-	-	-	0,0751	1,6	0,7204
Acc.No. 1198 Z2 St 1g	-	-	-	-	0,0187	3,6	0,2346
Acc.No. 1203 Z1 3cX*	-	-	-	-	0,0134	4,8	0,3200
Acc.No. 1205 Z1 BI 5a*	-	-	-	-	0,0015	2,9	1,4433
Acc.No. 1205 Z2 BI 5a*	-	-	-	-	0,0254	10,0	1,5147
Acc.No. 1206 Z1 BI 1c	-	-	-	-	0,0287	1,6	2,3456
Acc.No. 1206 Z1 T 1c	-	-	-	-	0,0285	3,9	0,8267
Acc.No. 1206 Z2 Z 1c	-	-	-	-	0,0240	1,5	0,7273
Acc.No. 1207 Z1 1a	-	-	-	-	0,0080	7,9	0,6093
Acc.No. 1207 Z2 BI 1a	-	-	-	-	0,0467	1,0	1,4245
Acc.No. 1208 Z1 BI 1c	-	-	-	-	0,0192	8,1	0,4835
Acc.No. 1208 Z2 BI 1c	-	-	-	-	0,0398	8,4	0,7460
Acc.No. 1215 Z1 3a*	-	-	-	-	0,0146	5,6	0,3200
Acc.No. 1215 Z2 3a*	-	-	-	-	0,0077	7,2	0,3200
Acc.No. 1215 Z3 3a*	-	-	-	-	0,0390	4,4	0,3000
Acc.No. 1215 Z4 3a*	-	-	-	-	0,0178	5,4	0,3400
Acc.No. 1222 Z1 3cX	-	-	-	-	0,0095	1,1	1,1000
Acc.No. 1225 Z1 3X	-	-	-	-	0,0134	2,0	0,7900



## 7. Anhang

Probe	HIA	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 1225 Z2 3x*	-	-	-	-	0,0088	2,0	0,7500
Acc.No. 1231 Z1 X	-	-	-	-	0,0114	4,8	1,3200
Acc.No. 1231 Z2 X	-	-	-	-	0,0112	2,7	1,3400
Acc.No. 1235 Z1 1a	-	-	-	-	0,0233	7,8	1,5500
Acc.No. 1235 Z2 1a	-	-	-	-	0,0275	3,4	1,2200
Acc.No. 1237 Z2 1a	-	-	-	-	0,0299	5,1	0,6600
Acc.No. 1239 Z1 3a*	-	-	-	-	0,0090	1,5	0,4400
Acc.No. 1239 Z2 3a*	-	-	-	-	0,0105	6,4	0,3800
Acc.No. 1240 Z2 1i	-	-	-	-	0,0228	4,1	0,4700
Acc.No. 1242 Z1 1a	-	-	-	-	0,0244	1,2	1,0159
Acc.No. 1242 Z2 1a	-	-	-	-	0,0310	2,5	0,7800
Acc.No. 1243 Z4 3a*	-	-	-	-	0,0190	7,1	0,8500
Acc.No. 1244 Z2 3a*	-	-	-	-	0,0027	14,4	0,6700
Acc.No. 1252 Z1 3a*	-	-	-	-	0,0320	3,0	0,6500
Acc.No. 2068/1 Z 6b	-	-	-	-	0,0187	1,4	0,3777
Acc.No. 2068/2 Z 6b	-	-	-	-	0,0442	3,8	0,3901
Acc.No. 2102/2 Z 3c	-	-	-	-	0,0083	20,1	0,7230
Acc.No. 2143/1 Z 2c	-	-	-	-	0,2766	2,0	0,3032
Acc.No. 2143/2 Z 2c	-	-	-	-	0,0198	15,3	0,5202
Acc.No. 2146/1 Z 2c	-	-	-	-	0,0056	2,5	0,5600
Acc.No. 2146/2 Z 2c	-	-	-	-	0,0152	2,7	0,2722
Acc.No. 2147/1 Z 2c	-	-	-	-	0,0331	6,6	0,3926
Acc.No. 2147/2 Z 2c	-	-	-	-	0,0305	16,6	0,4069
Acc.No. 2154/1 Z 2c	-	-	-	-	0,0324	5,7	0,3330
Acc.No. 2154/2 Z 2c	-	-	-	-	0,0154	6,8	0,5993
Acc.No. 2181/1 Z 2c*	-	-	-	-	0,0088	5,5	0,6568
Acc.No. 2181/2 Z 2c*	-	-	-	-	0,0088	9,6	0,7960
Acc.No. 2205/2 Br Z 3a	-	-	-	-	0,0216	5,5	0,3056
Acc.No. 2205/2 Z 3a	-	-	-	-	0,0167	7,3	0,5156
Acc.No. 2205/3 Z 3a	-	-	-	-	0,0070	9,5	0,1829
Acc.No. 2208/1 Z 3c	-	-	-	-	0,0102	3,1	0,2465
Acc.No. 2209 Z1 3a	-	-	-	-	0,1170	2,2	0,2216
Acc.No. 2213/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0059	1,9	0,4438

Probe	HIA	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 2213/2 Z 3a	-	-	-	-	0,0141	17,7	0,3459
Acc.No. 2215/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0257	14,8	0,2900
Acc.No. 2222 Z2 3c	-	-	-	-	0,0190	3,4	0,3296
Acc.No. 2228 Z1 3c	-	-	-	-	0,0219	2,8	0,4537
Acc.No. 2233/2 Z 6b	-	-	-	-	0,0225	6,6	0,5653
Acc.No. 4143 Z1 3d	-	-	-	-	0,1177	1,6	0,5994
Acc.No. 4143 Z2 3d	-	-	-	-	0,1003	1,6	0,7031
Acc.No. 4199/1 Z 1k	-	-	-	-	0,0105	2,7	0,6645
Acc.No. 4204/1 Z 5a	-	-	-	-	0,1060	3,3	0,3003
Acc.No. 4204/2 Z 5a	-	-	-	-	0,0587	11,6	0,2186
Acc.No. 4206 Z1 1i	-	-	-	-	0,0330	2,6	0,3700
Acc.No. 4206 Z2 1i	-	-	-	-	0,0164	4,9	0,2900
Acc.No. 4208/1 Z 2b	-	-	-	-	0,0409	4,2	0,8600
Acc.No. 4208/2 Z 2b	-	-	-	-	0,0137	7,5	0,8600
Acc.No. 4209/1 Z 5a	-	-	-	-	-	-	0,2231
Acc.No. 4211/2 Z 1b	-	-	-	-	0,0486	0,9	0,2362
Acc.No. 4212/2 Z 5b	-	-	-	-	0,0376	4,6	0,2378
Acc.No. 4213/1 Z 1b	-	-	-	-	0,0360	7,0	0,2140
Acc.No. 4217/2 Z 6b	-	-	-	-	0,0410	3,0	0,5873
Acc.No. 4218/1 Z 1b	-	-	-	-	0,0506	9,5	0,7589
Acc.No. 4218/2 Z 1b	-	-	-	-	0,0085	3,9	0,6571
Acc.No. 4223/1 Z 3a	-	-	-	-	0,0439	1,1	0,3596
Acc.No. 4223/2 Z 3a	-	-	-	-	0,0630	4,1	0,3790
Acc.No. 4224/2 Z 5a	-	-	-	-	0,0078	7,7	0,2537
Acc.No. 4238/2 Z 1i	-	-	-	-	0,0170	0,4	0,3750
Acc.No. 4241 Z2 1i	-	-	-	-	0,0484	6,0	0,5755
Acc.No. 4242 Z1 1e	-	-	-	-	0,0054	18,2	0,6563
Acc.No. 4242/2 Z 1d	-	-	-	-	0,0307	4,7	0,4551
Acc.No. 4246 Z2 1i	-	-	-	-	0,0225	10,4	0,4735
Acc.No. 4247/1 Z 1f	-	-	-	-	0,0308	2,4	0,5825
Acc.No. 4247/1 Z 1f	-	-	-	-	0,0402	11,5	0,5269
Acc.No. 4247/2 Z 1f	-	-	-	-	0,0406	5,1	0,5673
Acc.No. 4247/2 Z 1f	-	-	-	-	0,0392	4,6	0,3635

7. Anhang

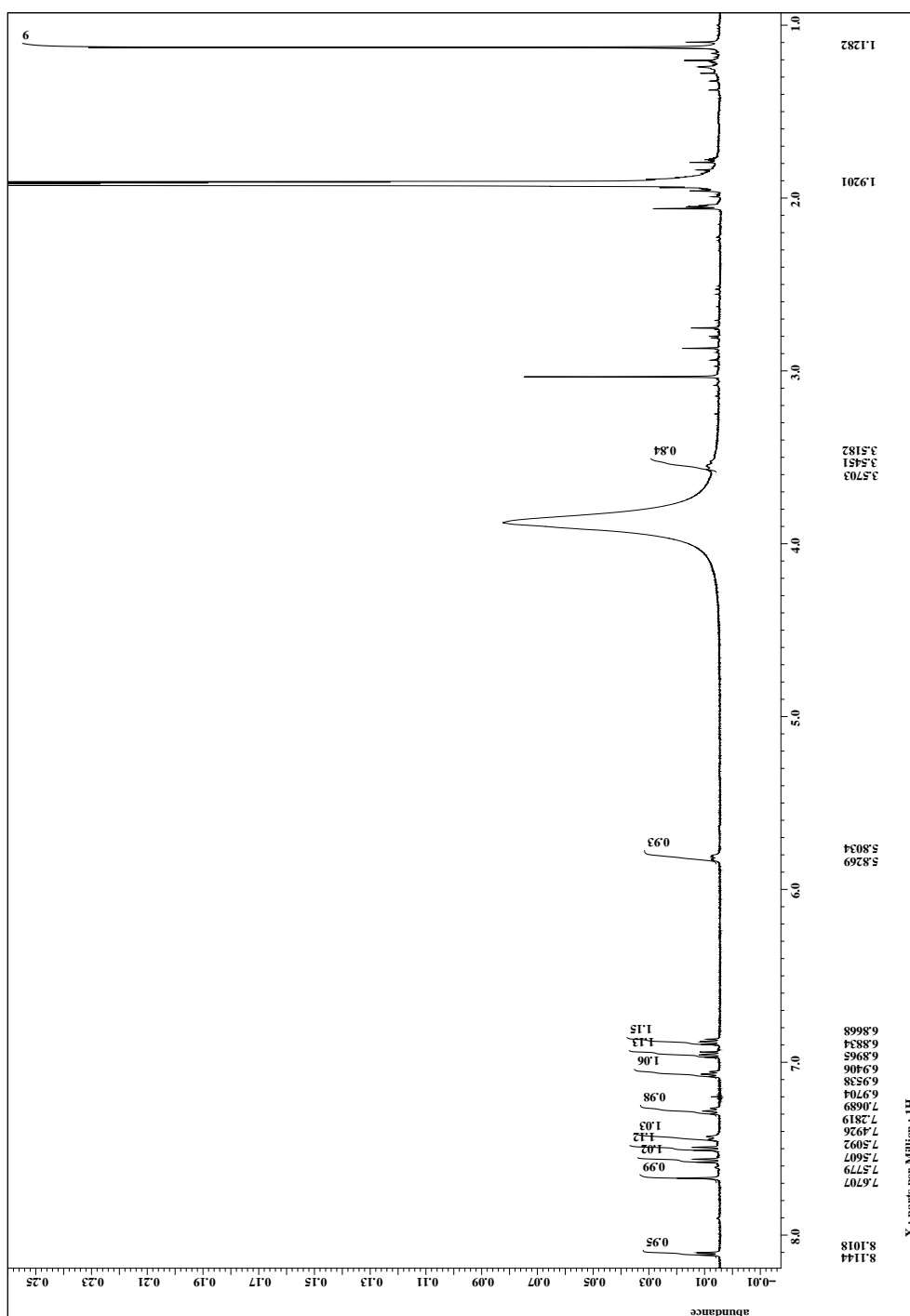
Probe	H/A	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 4248 Z1 1h	-	-	-	-	0,0051	6,1	0,7516
Acc.No. 4249 Z1 5a	-	-	-	-	0,0095	5,9	0,3984
Acc.No. 4250 Z1 1b	-	-	-	-	0,0258	13,7	0,8170
Acc.No. 4250/2 Z 1b	-	-	-	-	0,0183	4,7	0,7633
Acc.No. 4252 Z1 5a	-	-	-	-	0,0033	5,9	0,3298
Acc.No. 4272 Z1 X*	-	-	-	-	0,0822	3,0	0,3825
Acc.No. 4272 Z2 X*	-	-	-	-	0,0447	1,1	0,2133
Acc.No. 4276 Z2 1f*	-	-	-	-	0,0574	2,1	0,4905
Acc.No. 4281 Z1 2b*	-	-	-	-	0,0085	2,5	0,3100
Acc.No. 4281 Z2 2b*	-	-	-	-	0,0081	4,7	0,3600
Acc.No. 4284 Z1 1m*	-	-	-	-	0,0021	10,0	0,4600
Acc.No. 4284 Z2 1m*	-	-	-	-	0,0036	7,5	0,5400
Acc.No. 4286 Z1 1e*	-	-	-	-	0,0444	3,6	0,3900
Acc.No. 4286 Z2 1e*	-	-	-	-	0,0409	1,5	0,3400
Acc.No. 4288 Z1 1e*	-	-	-	-	0,0038	3,7	0,3700
Acc.No. 4288 Z2 1e*	-	-	-	-	0,0034	5,8	0,2900
Acc.No. 4289 Z1 2b*	-	-	-	-	0,0083	1,4	0,4386
Acc.No. 4289 Z2 2b*	-	-	-	-	0,0070	1,4	0,4308
Acc.No. 4293 Z1 1f*	-	-	-	-	0,0218	1,8	0,2500
Acc.No. 4293 Z2 1f*	-	-	-	-	0,0169	1,3	0,3400
Tax 5354 Z2 4a	0,7596	1,1	0,0582	8,7	0,0761	3,1	0,2000
Acc.No. 6077 Z1 2b	-	-	-	-	0,0500	8,7	0,2159
Acc.No. 6077 Z2 2b	-	-	-	-	0,0170	9,8	0,1549
Acc.No. 6129/5 Z 2b	-	-	-	-	0,0383	13,7	0,5900
Acc.No. 6129/6 Z 2b	-	-	-	-	0,0303	8,4	0,3350
Acc.No. 6135 Z1 2b	-	-	-	-	0,0271	0,2	0,3900
Acc.No. 6135 Z2 2b	-	-	-	-	0,0258	1,9	0,3400
Acc.No. 6161/1 Z 6a	-	-	-	-	0,0036	18,3	0,4224
Acc.No. 6161/2 Z 6a	-	-	-	-	0,0741	3,5	0,4111
Acc.No. 6182 Z1 2b	-	-	-	-	0,0068	14,2	0,7600
Acc.No. 6182 Z2 2b	-	-	-	-	0,0082	14,3	0,6300
Acc.No. 6183/1 Z 5a	-	-	-	-	0,0396	9,5	0,2122
Acc.No. 6183/2 Z 5a	-	-	-	-	0,0084	2,6	0,2040

Probe	H/A	SD [%]	B	SD [%]	Val	SD [%]	Einwaage [g]
Acc.No. 6186 D Z1 2b	-	-	-	-	0,0196	1,1	0,8677
Acc.No. 6186 D Z2 2b	-	-	-	-	0,0149	7,9	0,7197
Acc.No. 6186/1 Z 2b	-	-	-	-	-	-	0,8300
Acc.No. 6186/2 Z 2b	-	-	-	-	-	-	0,8700
Acc.No. 6197/1 Z 2a*	-	-	-	-	0,3700	4,7	0,0400
Acc.No. 6200 Z1 2b	-	-	-	-	0,0171	11,6	0,7600
Acc.No. 6200 Z2 2b	-	-	-	-	0,0271	1,4	0,7500
Acc.No. 6205 Z1 2b*	-	-	-	-	0,0094	2,1	0,3000
Acc.No. 6205 Z2 2b*	-	-	-	-	0,0307	6,1	0,3500
Acc.No. 6206/1 Z 6a	-	-	-	-	0,0203	2,4	0,0944
Acc.No. 6206/2 Z 6a	-	-	-	-	0,0212	9,1	0,1473
Acc.No. 6207/2 Z 6b	-	-	-	-	0,0113	1,1	0,4435
Acc.No. 6208/2 Z 6a	-	-	-	-	0,1011	1,2	0,2483
Acc.No. 6220/1 Z 6b	-	-	-	-	0,0184	9,5	0,2845
Acc.No. 6222/1 Z 5a	-	-	-	-	0,2569	5,9	0,1006
Acc.No. 6223/1 Z 6a	-	-	-	-	0,0263	2,6	0,4975
Acc.No. 6223/2 Blä 6a	-	-	-	-	0,2506	5,5	0,2752
Acc.No. 6223/2 Z 6a	-	-	-	-	0,0217	11,0	0,5183
Acc.No. 6224/1 Z 2a*	-	-	-	-	0,0809	8,4	0,3571
Acc.No. 6224/2 Z 2a*	-	-	-	-	0,0797	15,3	0,4514
Acc.No. 6234/2 Z 5a	-	-	-	-	0,0206	13,5	0,2709
Acc.No. 6236 Z1 2b*	-	-	-	-	0,0091	4,6	0,3400
Acc.No. 6236 Z2 2b*	-	-	-	-	0,0177	9,2	0,3000
Acc.No. 6240/1 Z 1c	-	-	-	-	0,0277	1,7	0,8590
Acc.No. 6240/2 Z 1c	-	-	-	-	0,0218	20,2	0,7819
Acc.No. 6245/2 Z 5a	-	-	-	-	0,0111	3,6	0,2217
Acc.No. 6255/1 Z 5a	-	-	-	-	0,0285	8,0	0,2500
Acc.No. 6256/1 Z 1c	-	-	-	-	0,0079	6,6	0,7943
Acc.No. 6256/2 Z 1c	-	-	-	-	0,0035	1,7	0,8365
Acc.No. 6259 Z1 2b*	0,0479	10,2	-	-	0,0127	6,6	0,2429
Acc.No. 6259 Z2 2b*	0,0306	4,7	-	-	0,0460	24,2	0,3892
Acc.No. 6261 Z1 2b*	-	-	-	-	0,0112	6,1	0,5962
Acc.No. 6261 Z2 2b*	-	-	-	-	0,0089	3,8	0,4009

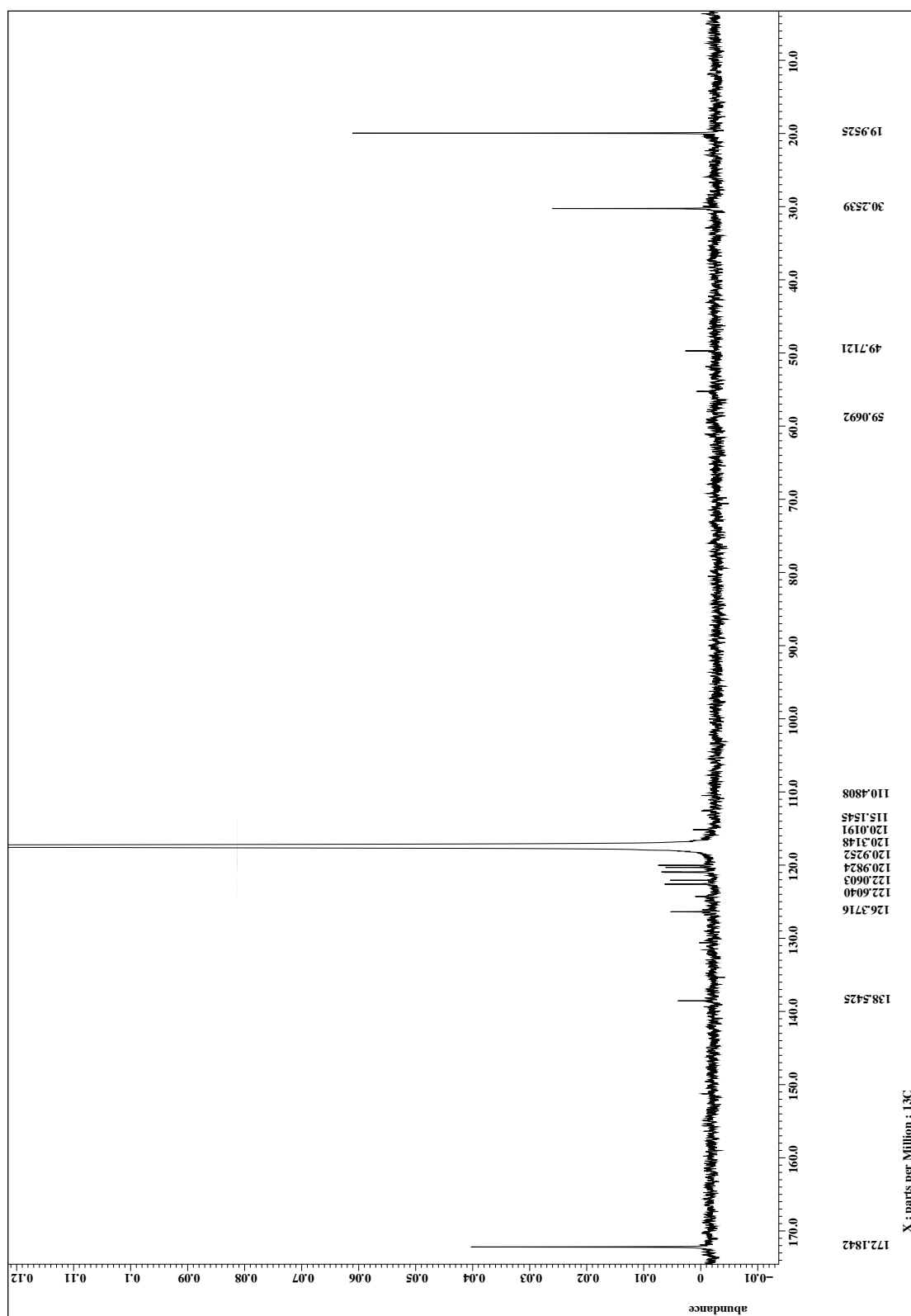
### 7.3 Spektrenanhang:

$^1\text{H}$ -NMR vom derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid)



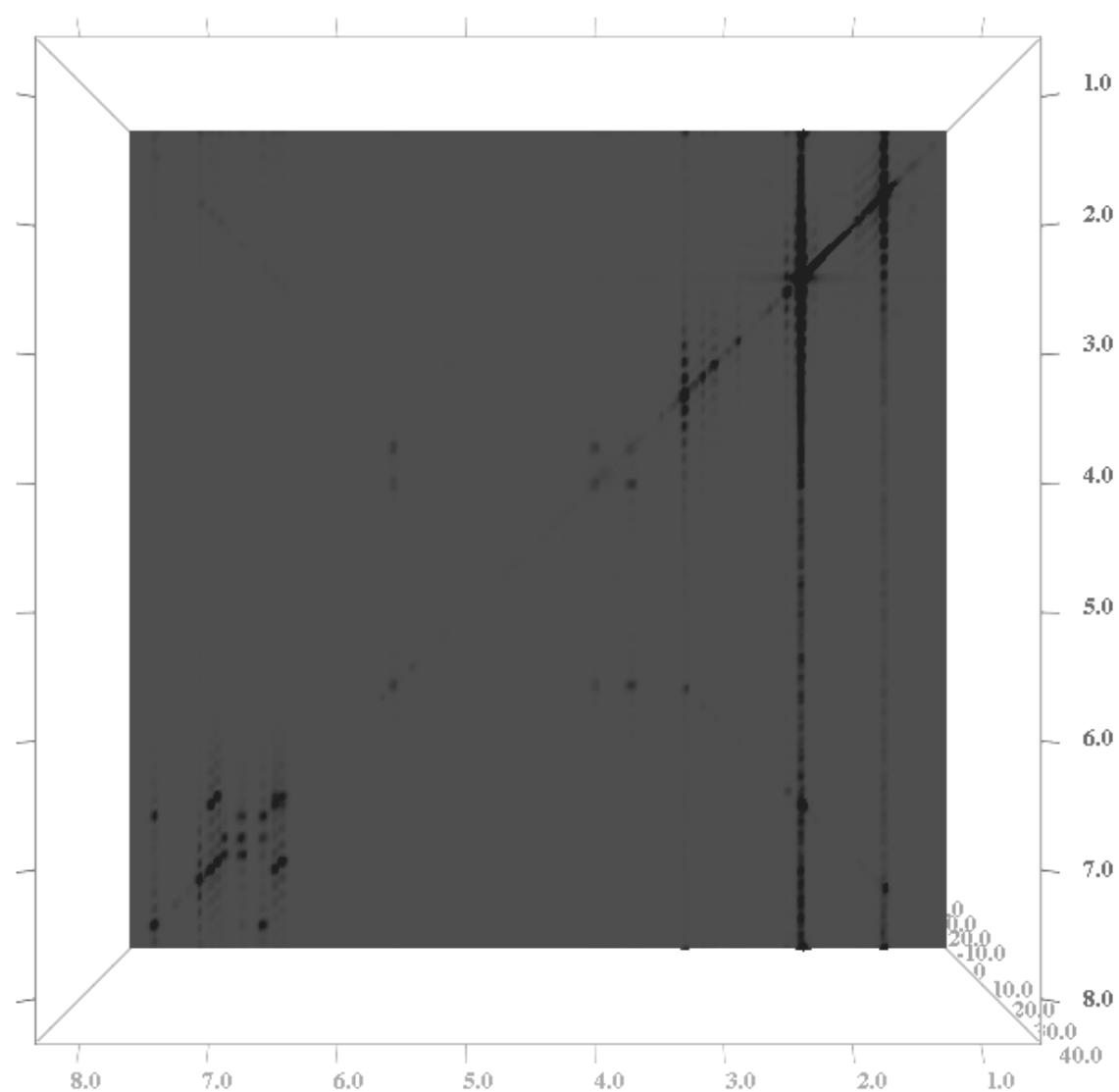
## 7. Anhang

$^{13}\text{C}$ -NMR vom derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid)

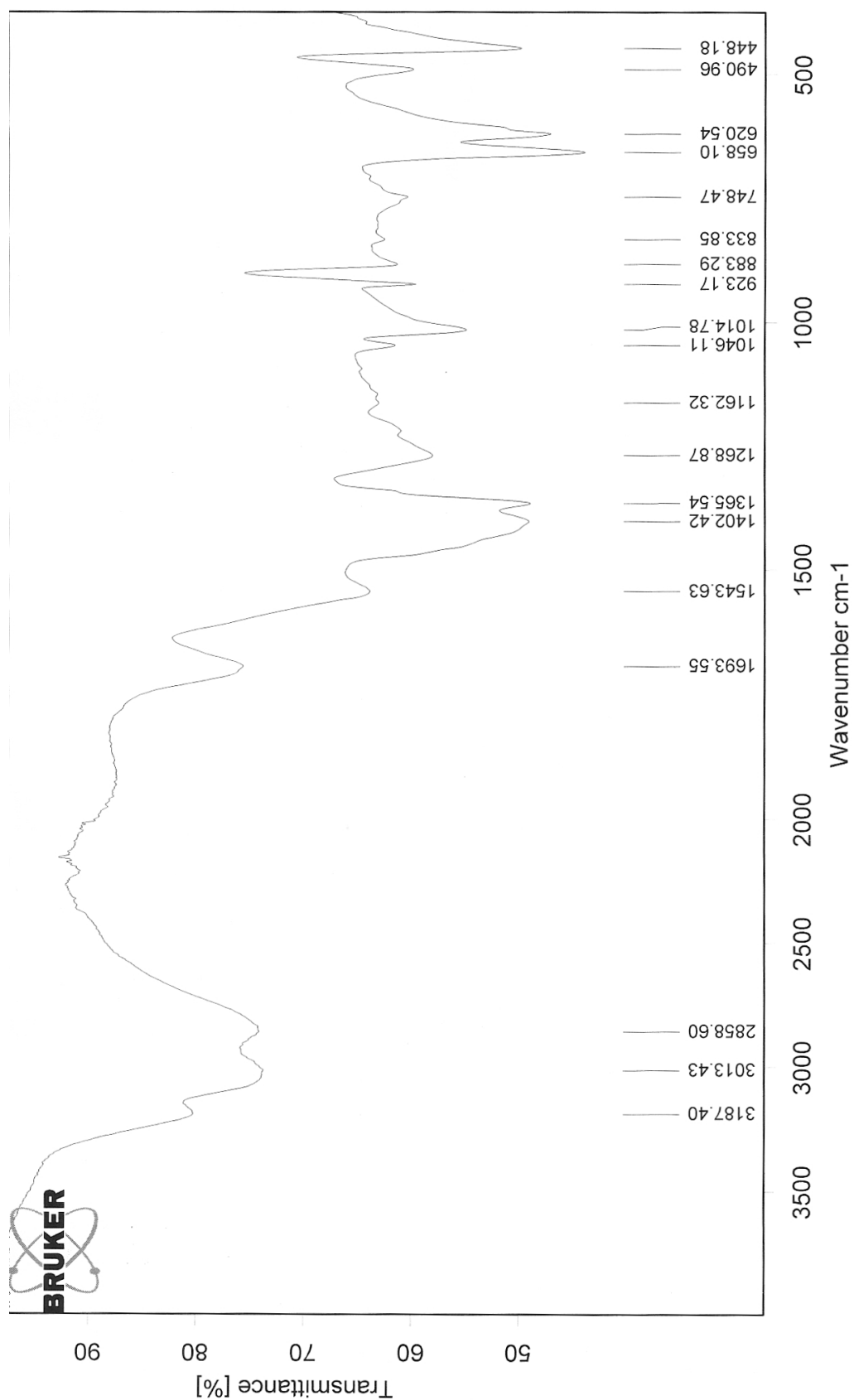




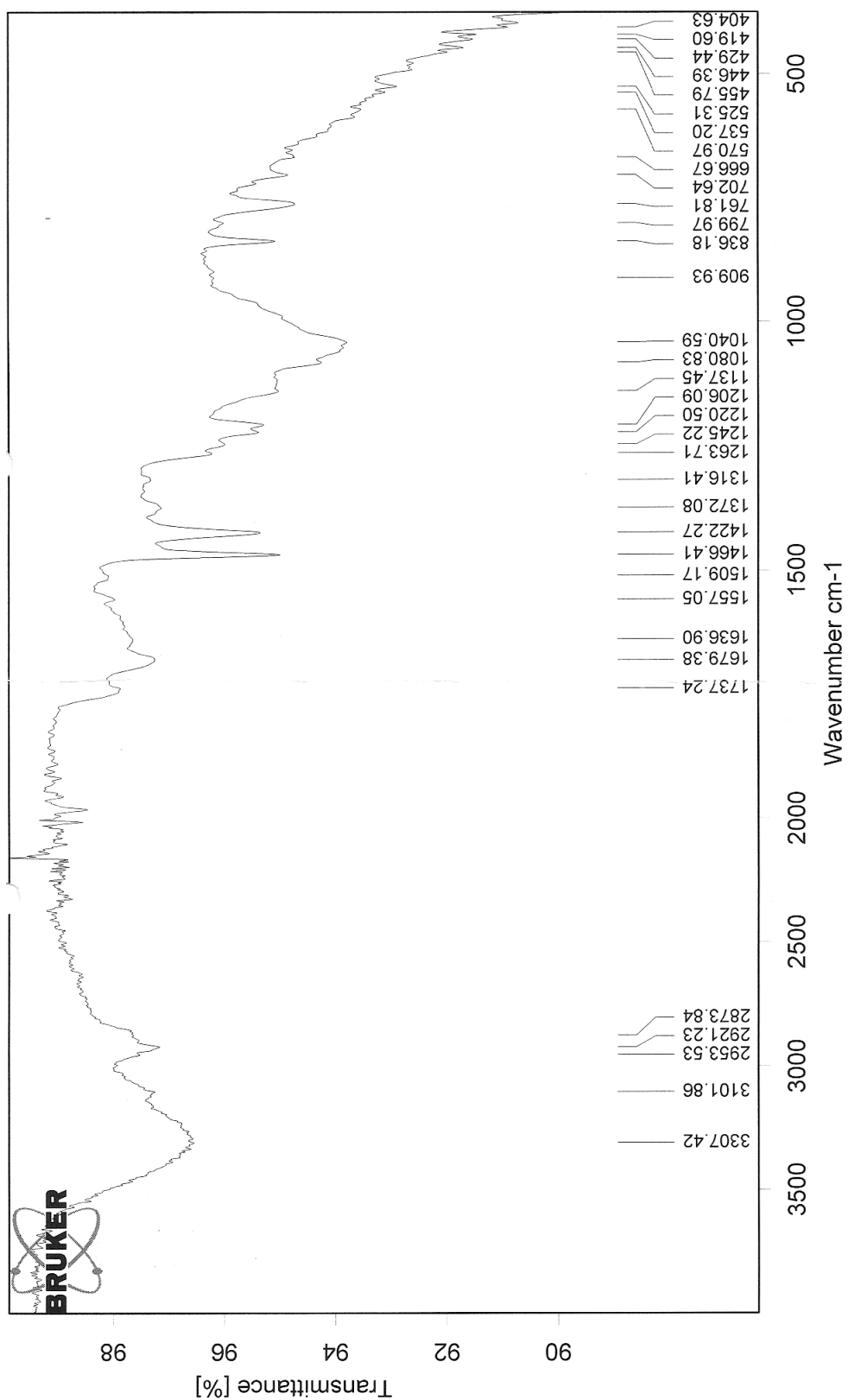
HH-COSY vom derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid)

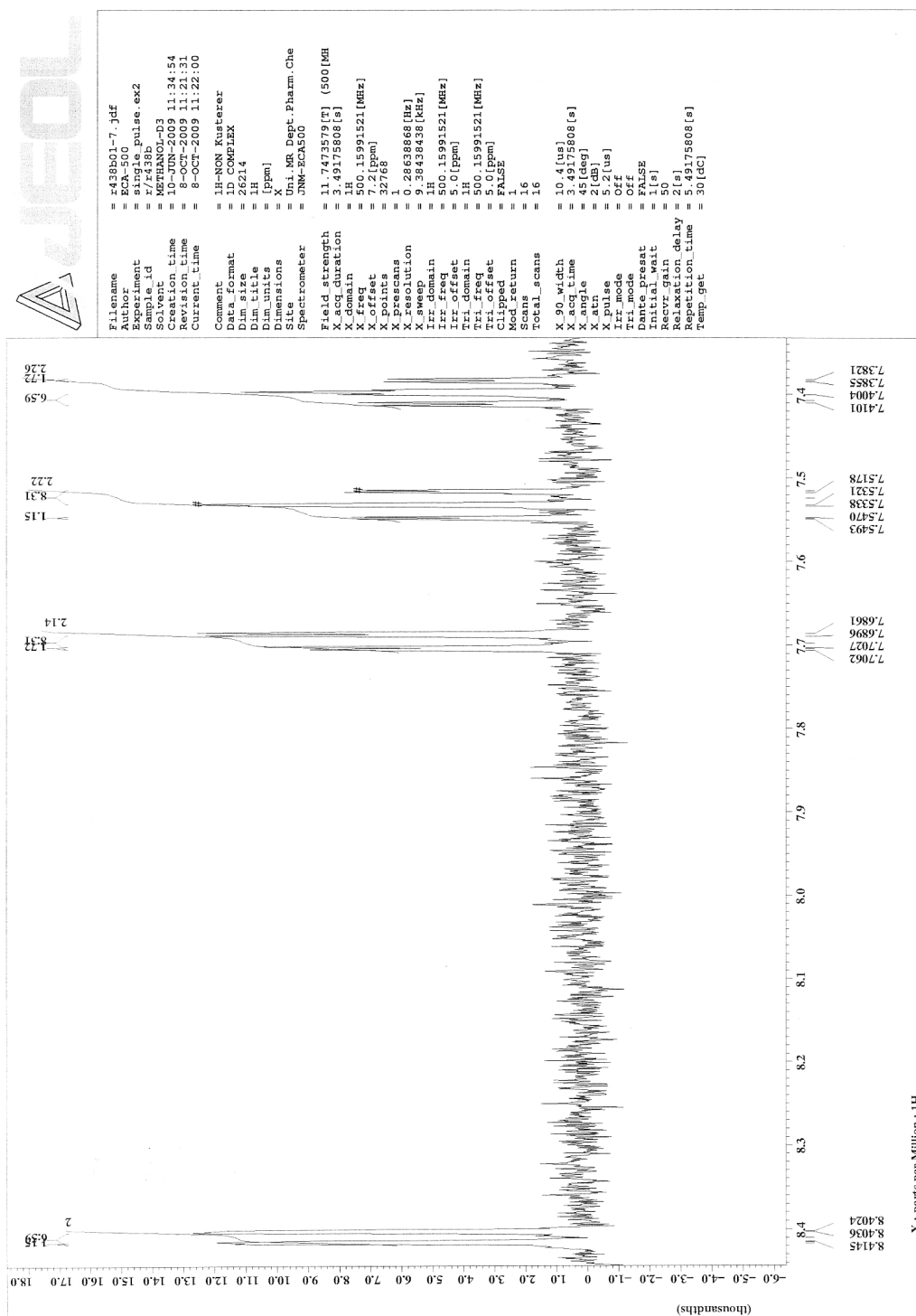


FT-IR vom derivatisierten S-(2-Pyridyl)-Cysteinsulfoxid

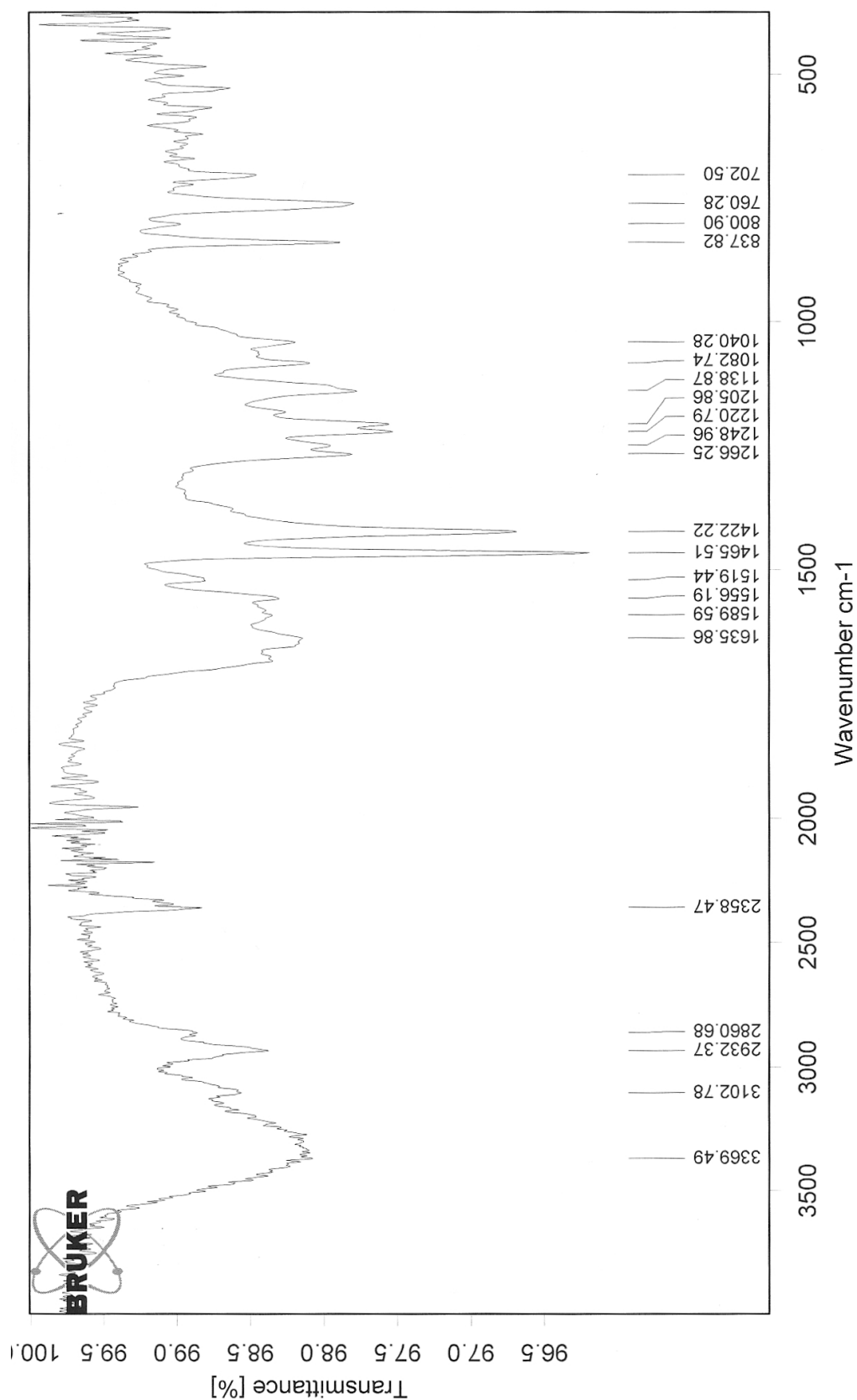


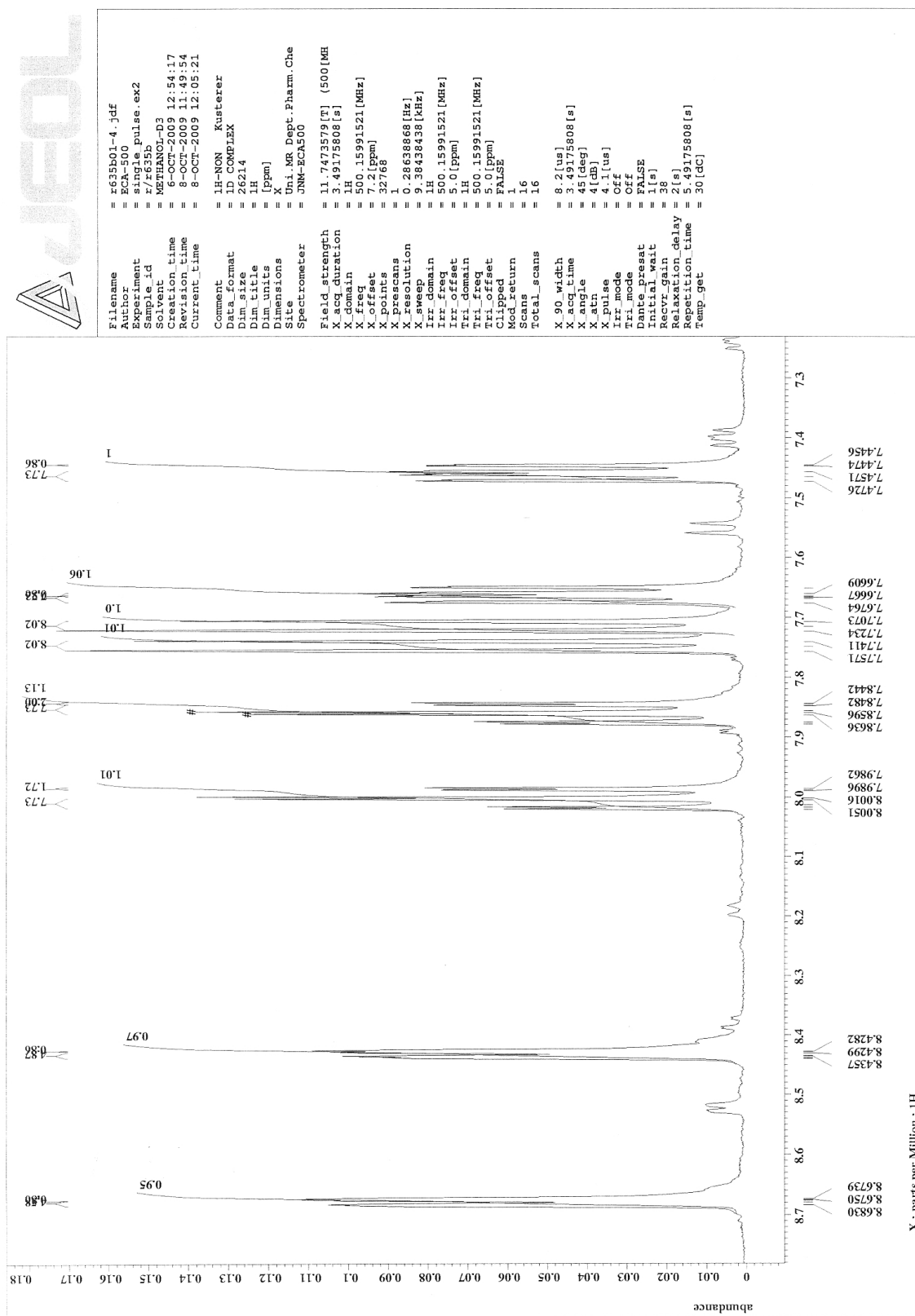
FT-IR von **Substanz 2**



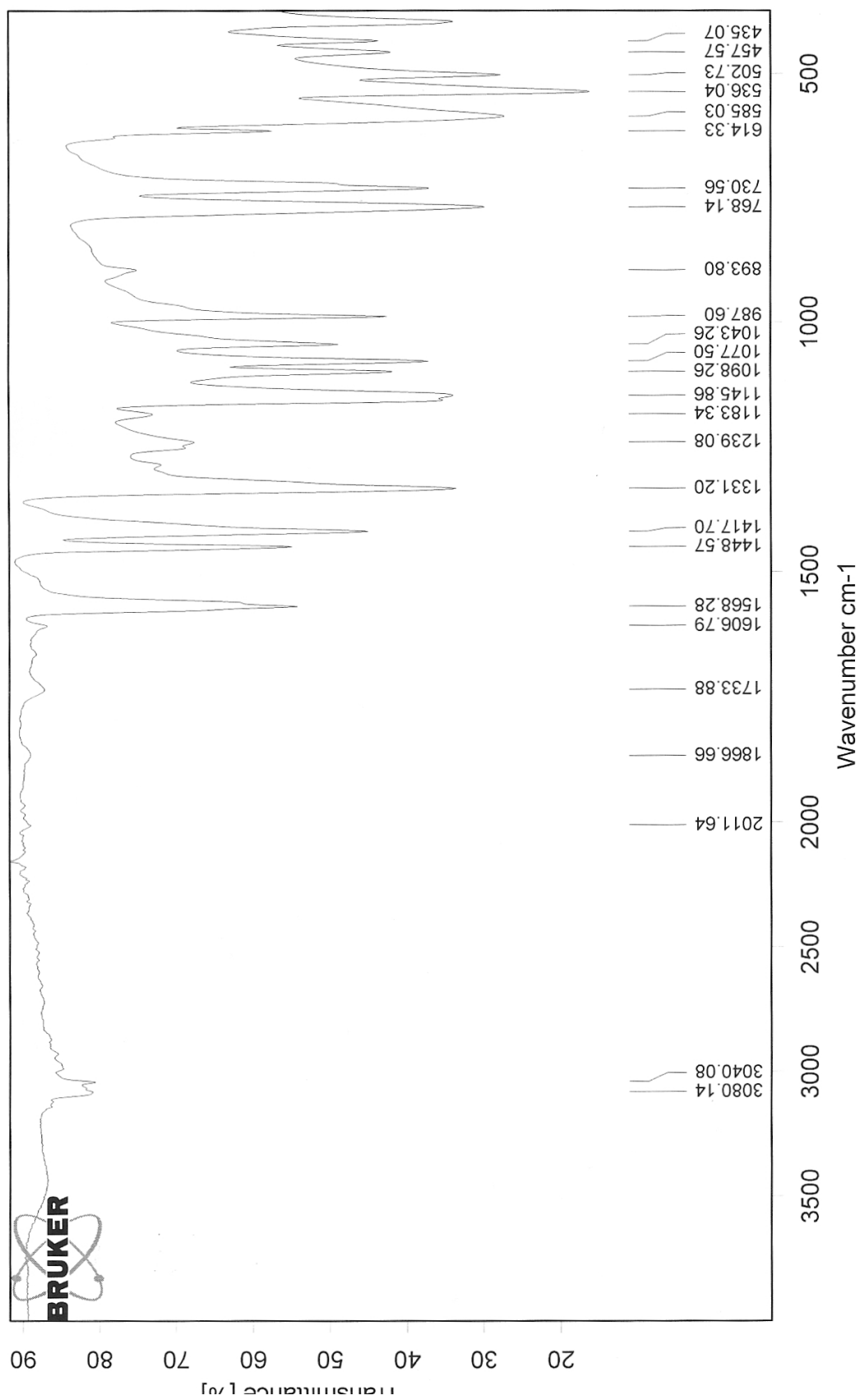
<sup>1</sup>H-NMR von **Substanz 3**

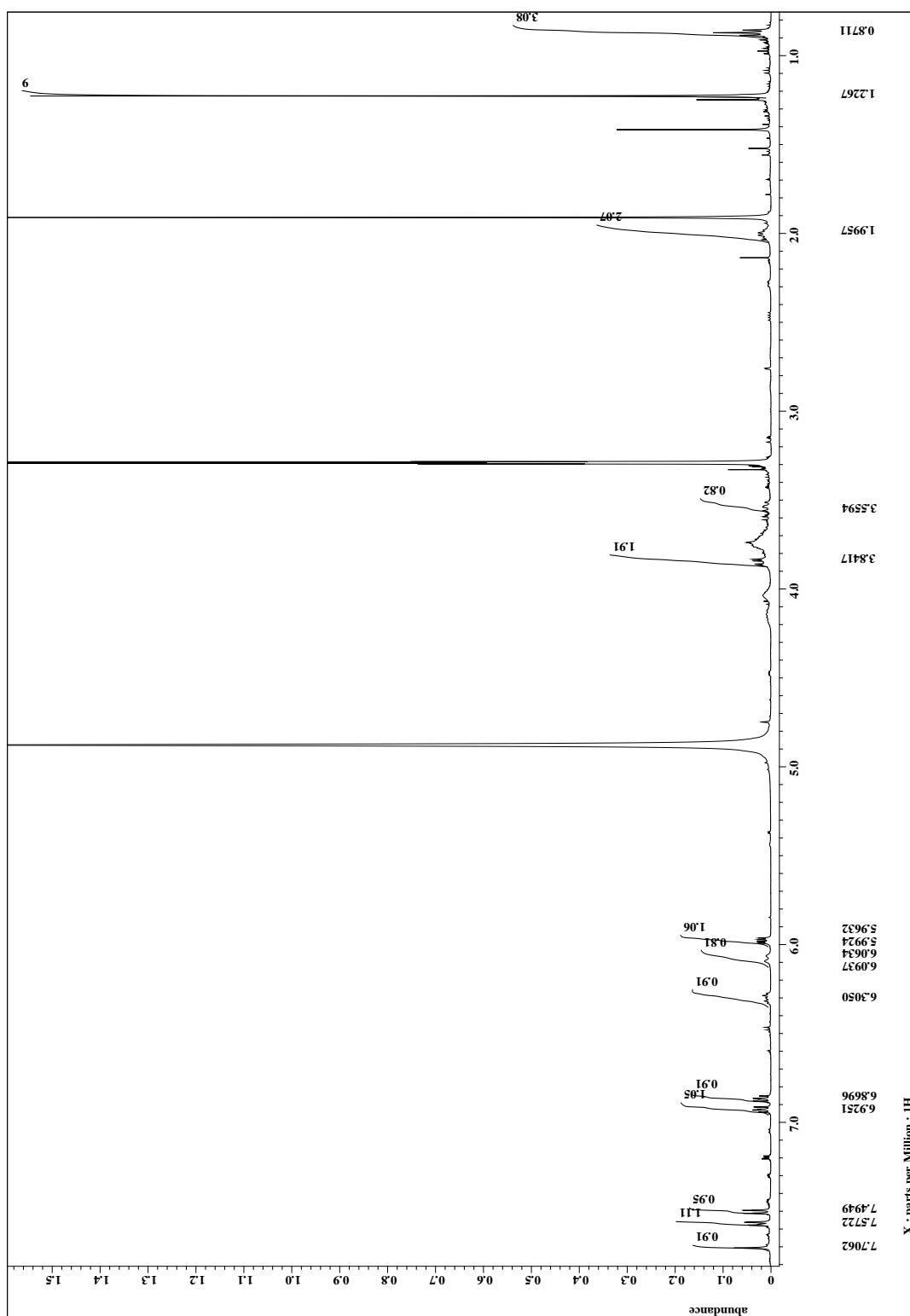
FT-IR von **Substanz 3**



<sup>1</sup>H-NMR von **Substanz 3a**

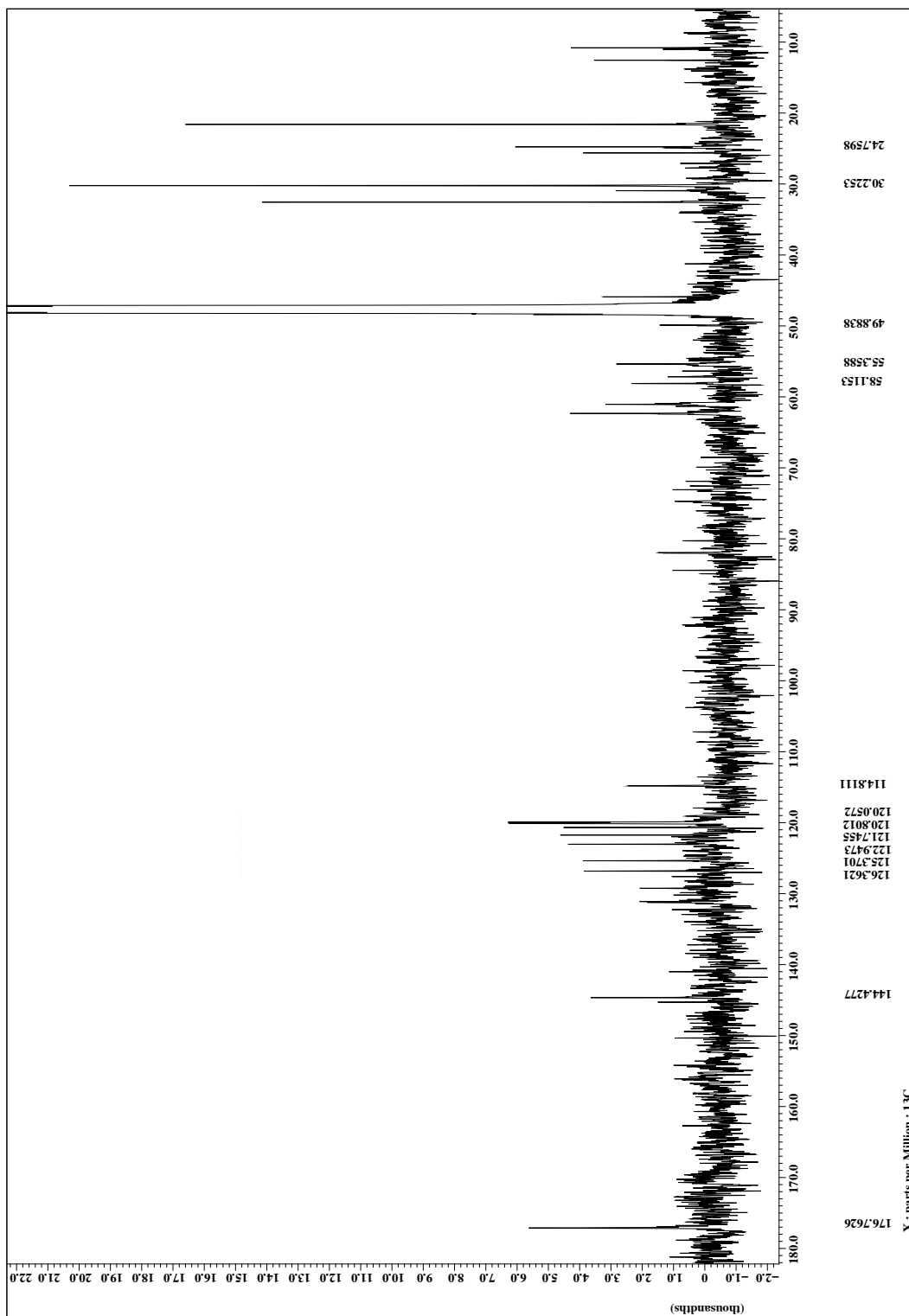
FT-IR von **Substanz 3a**



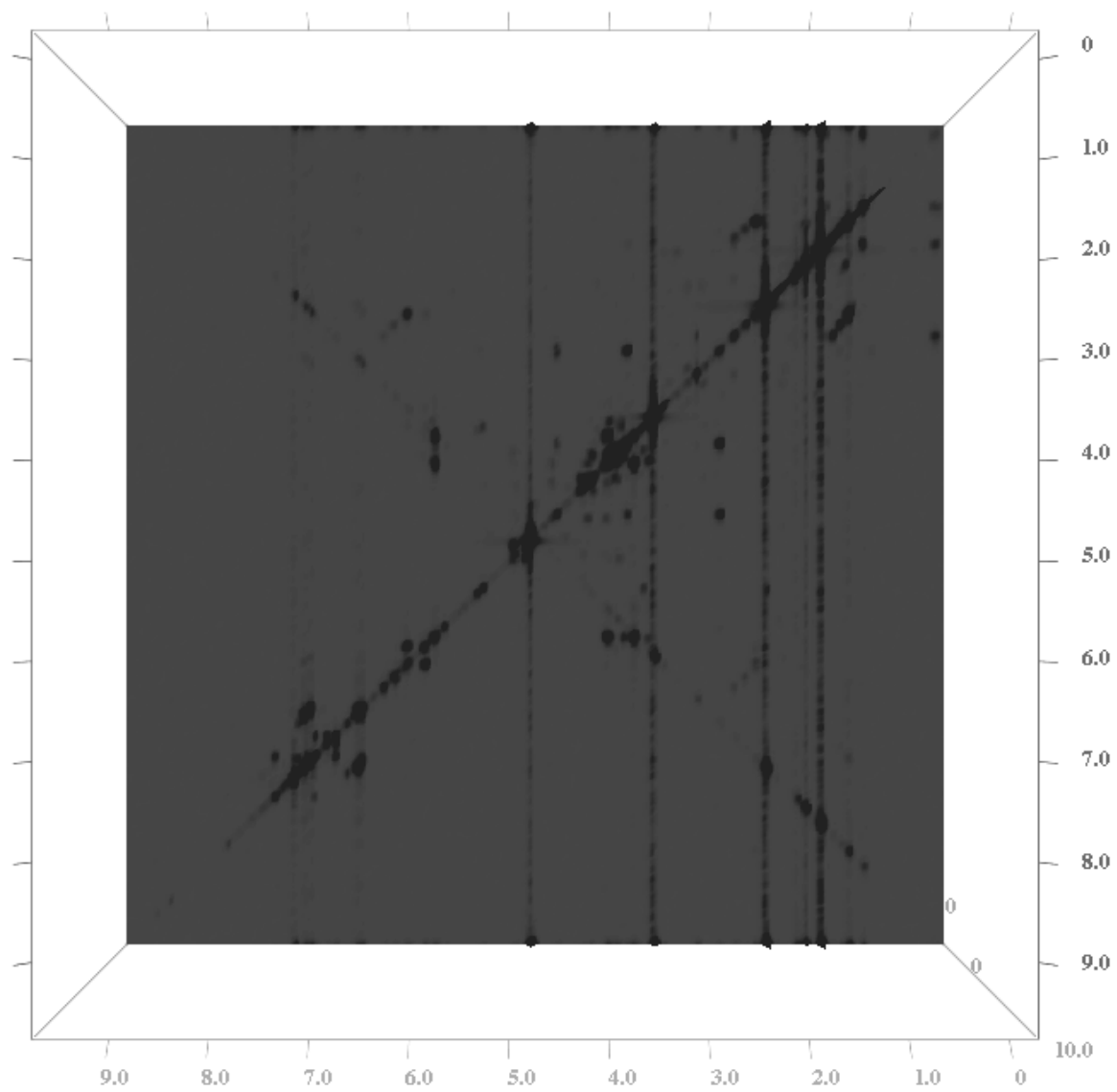
$^1\text{H}$ -NMR von **Nectaros 1**



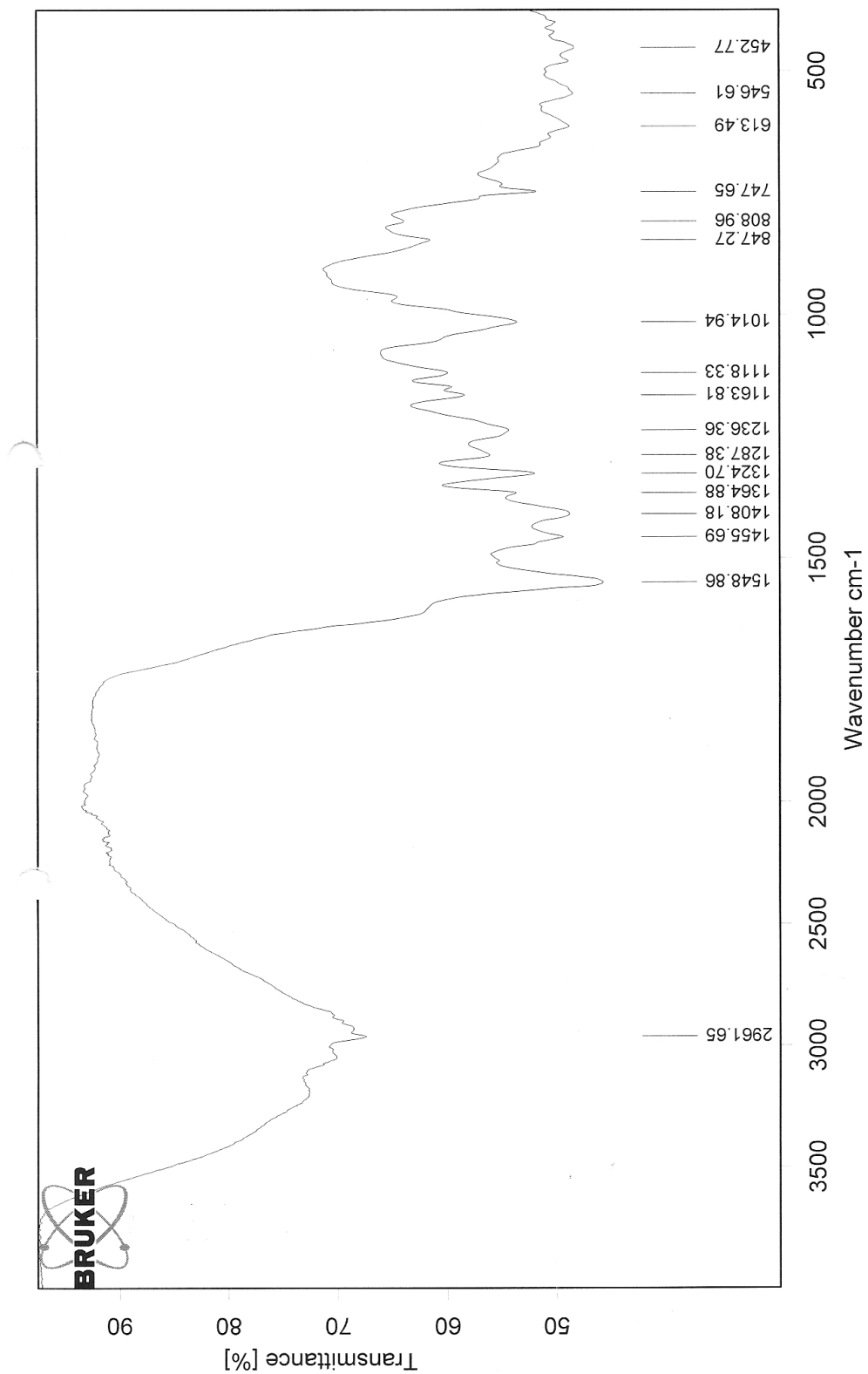
$^{13}\text{C}$ -NMR von **Nectaros 1**

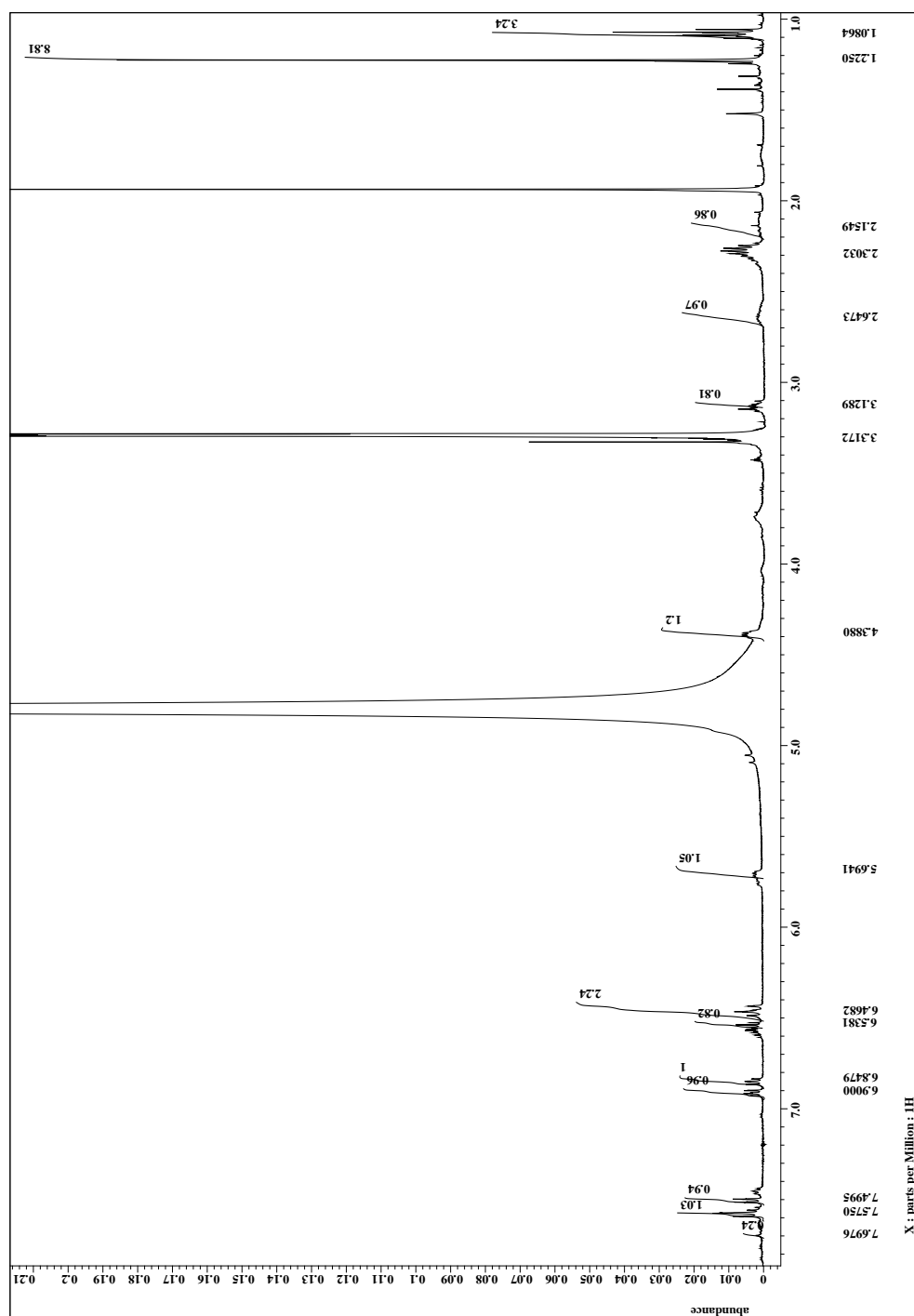


HH-COSY von **Nectaros 1**

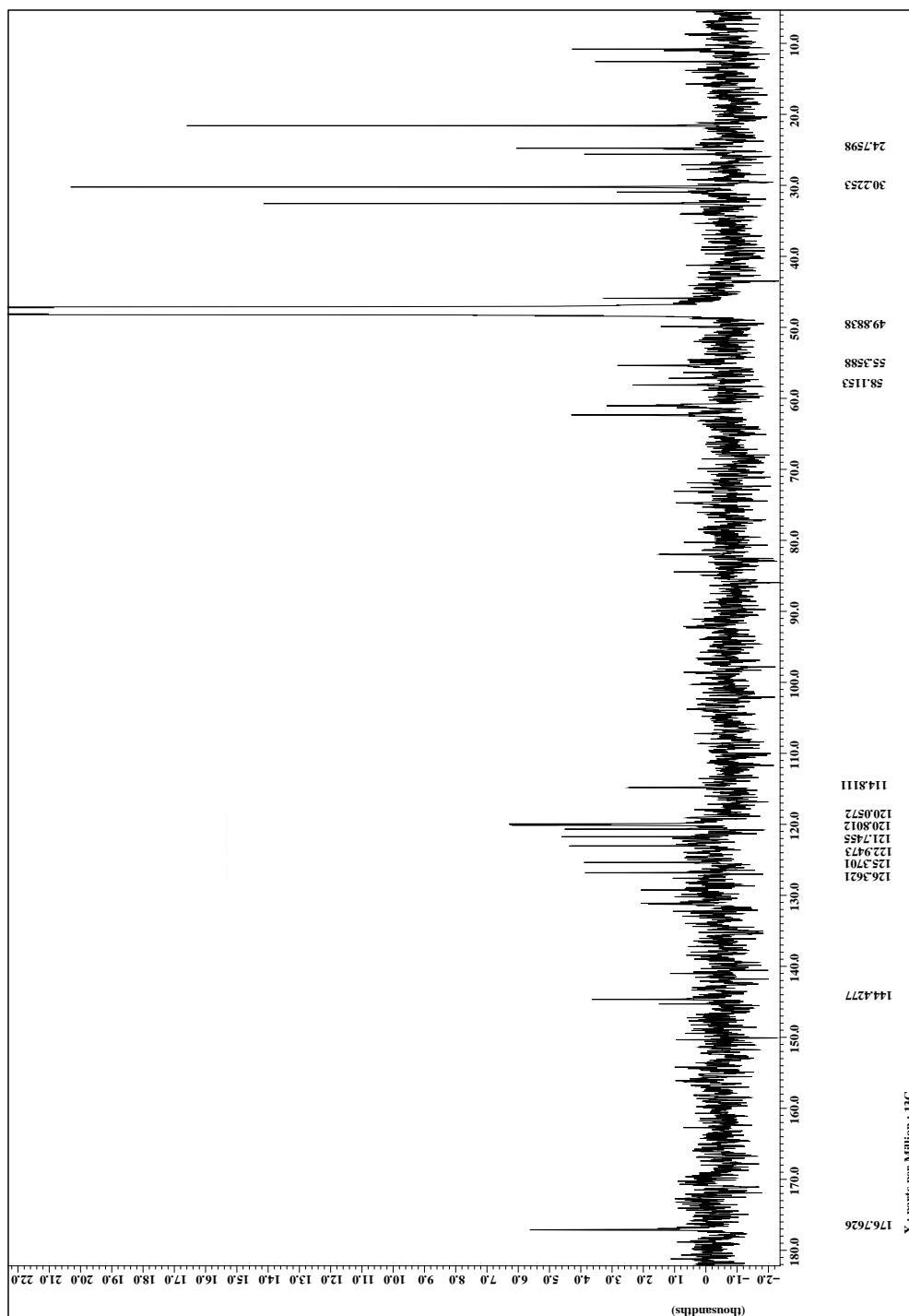


FT-IR von **Nectaros 1**

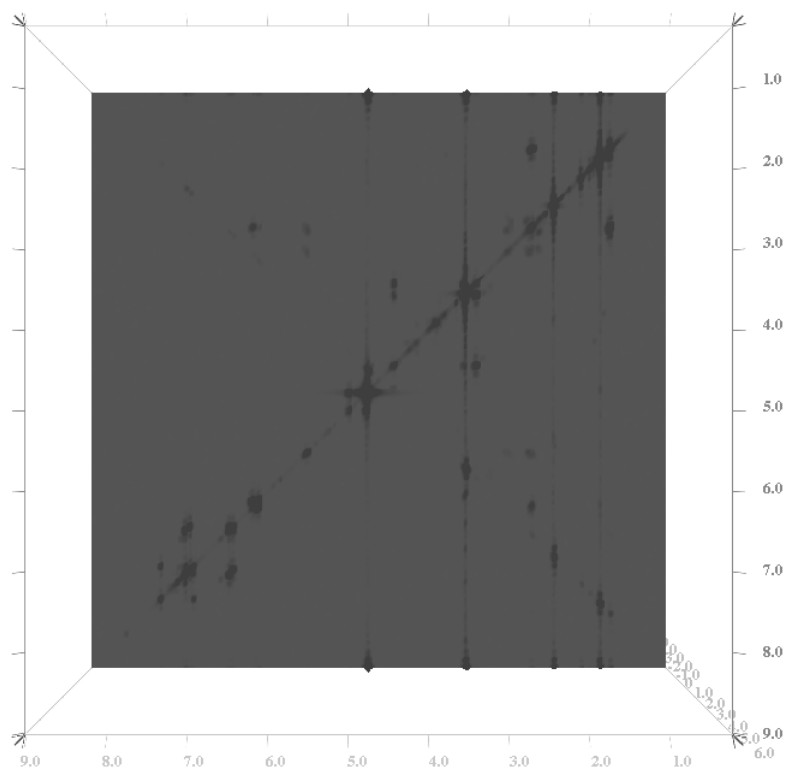


$^1\text{H}$ -NMR von **Nectaros 2**

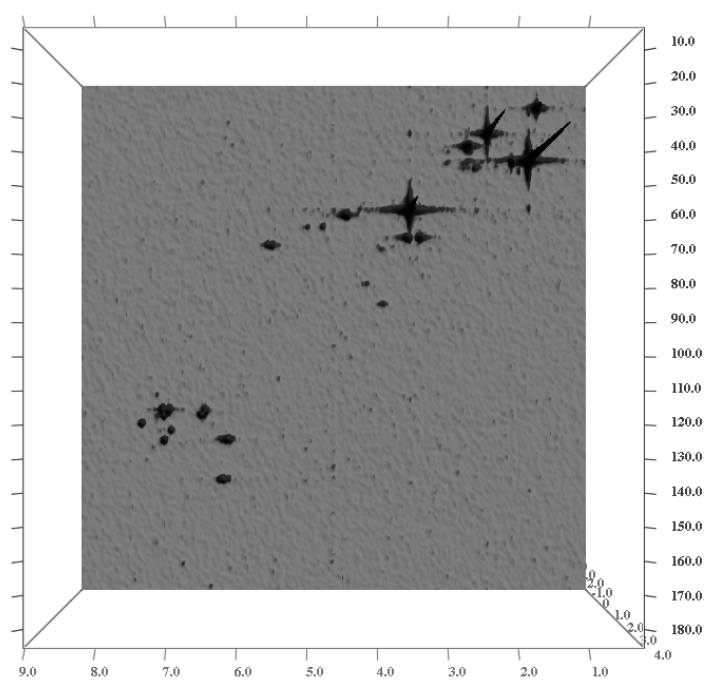
$^{13}\text{C}$ -NMR von **Nectaros 2**



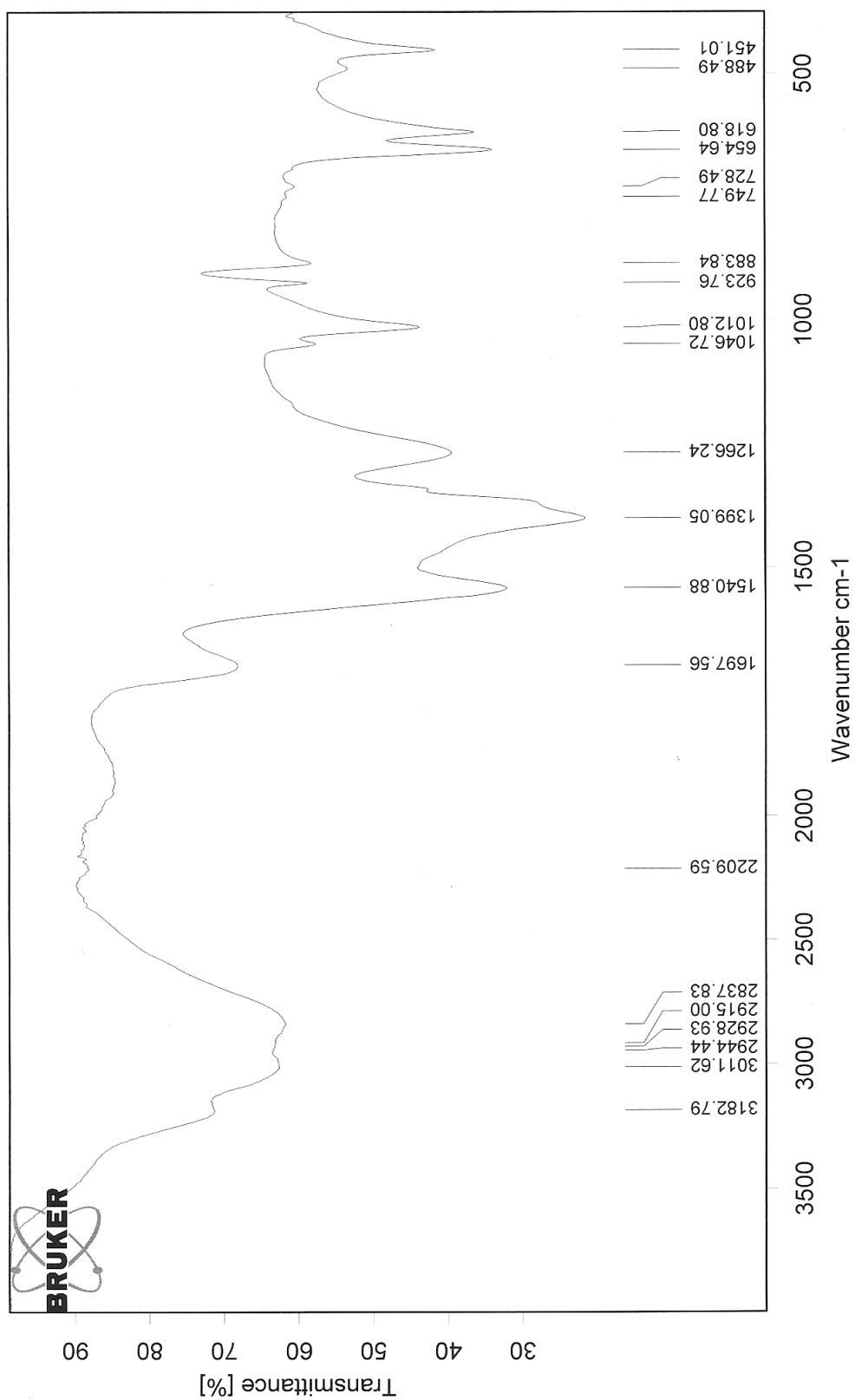
## HH-COSY von **Nectaros 2**

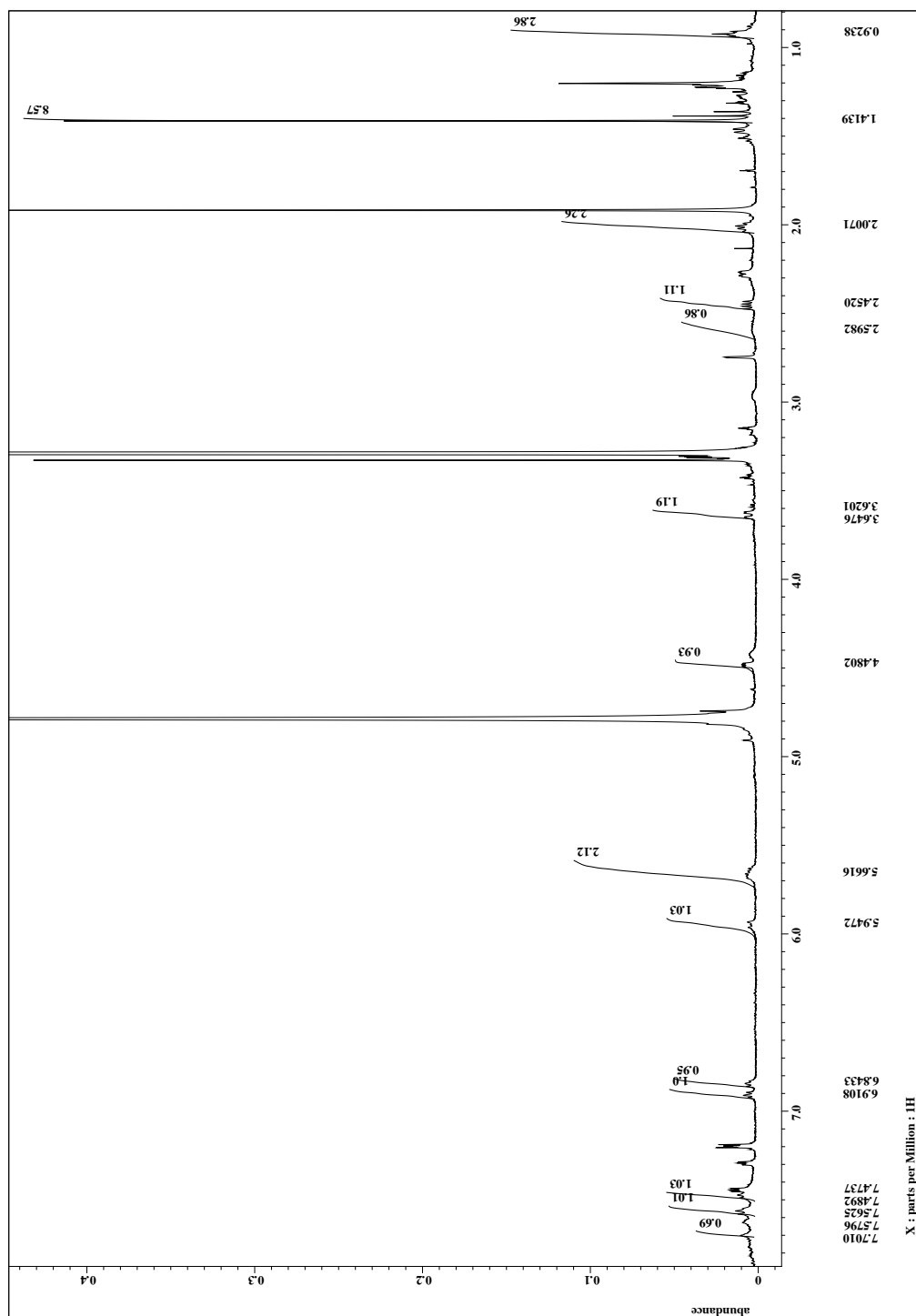


## HMQC von **Nectaros 2**



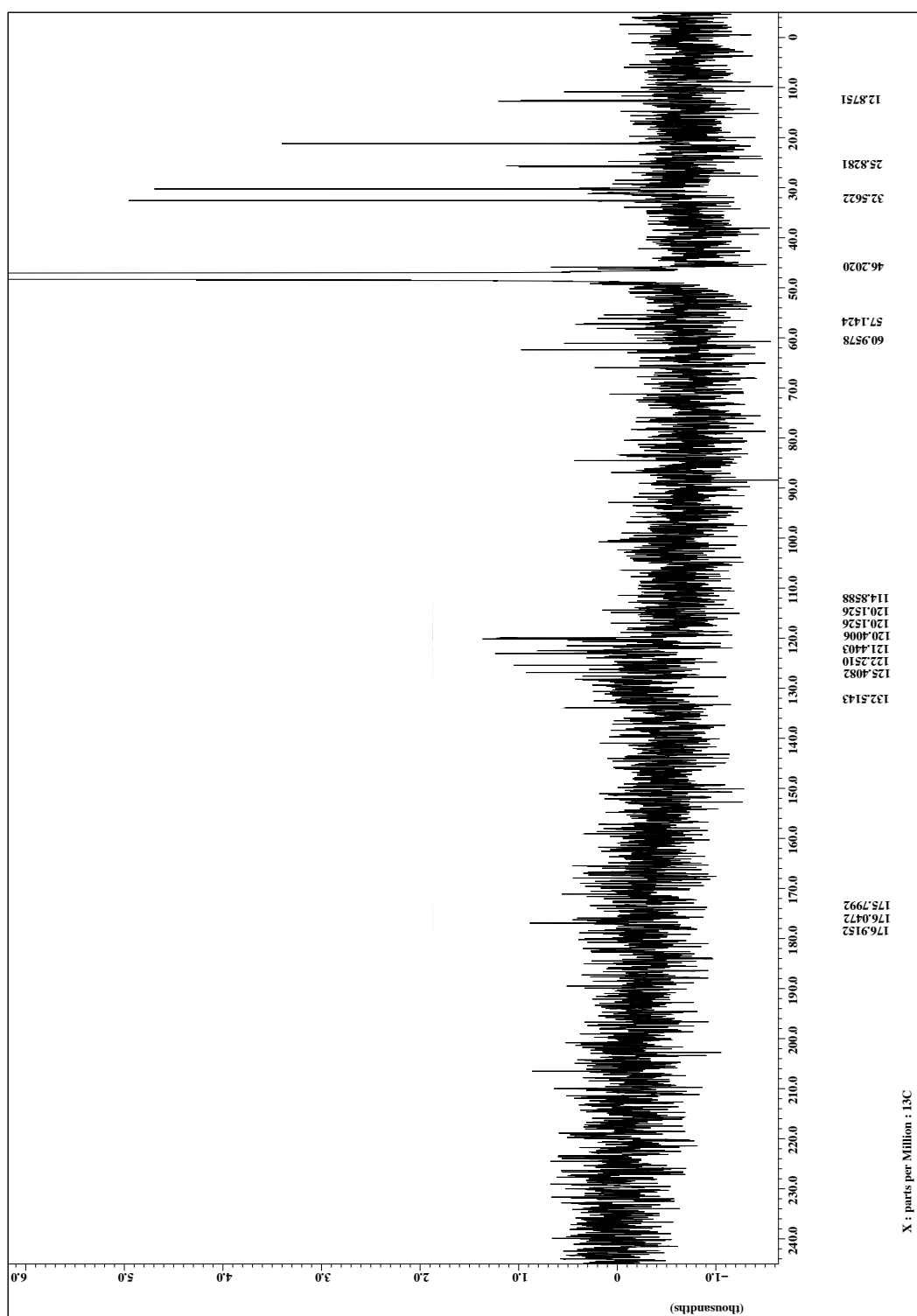
FT-IR von **Nectaros 2**



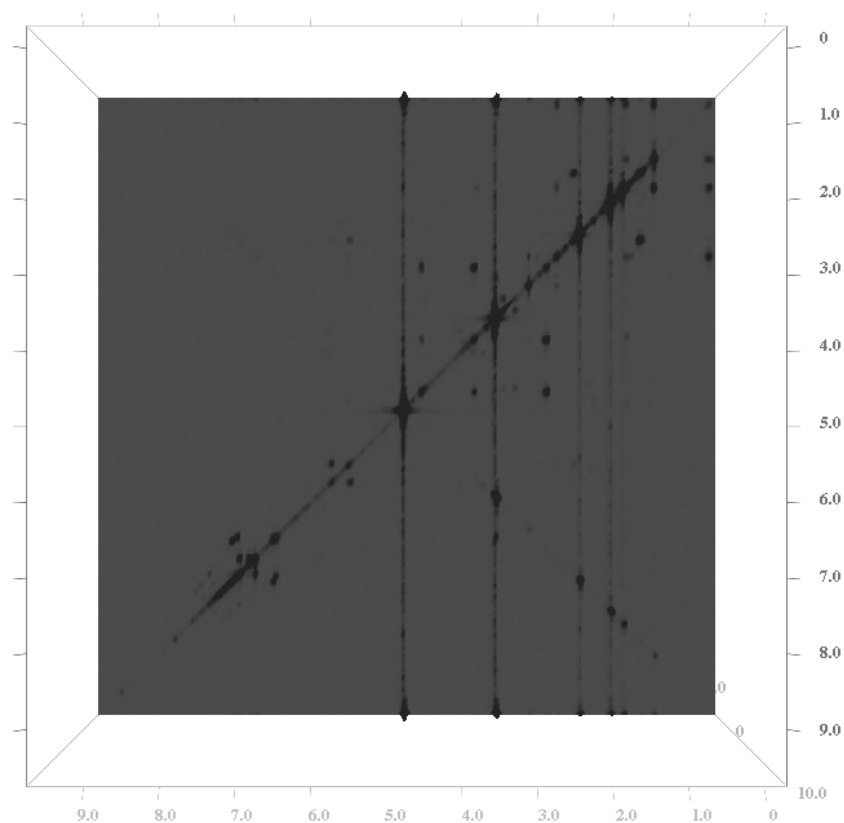
$^1\text{H}$ -NMR von **Nectaros 3**



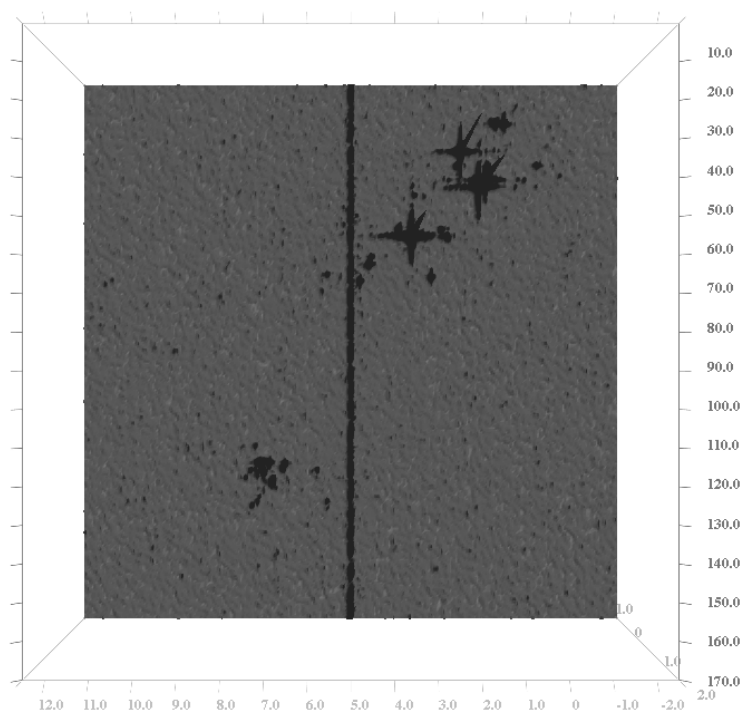
$^{13}\text{C}$ -NMR von **Nectaros 3**



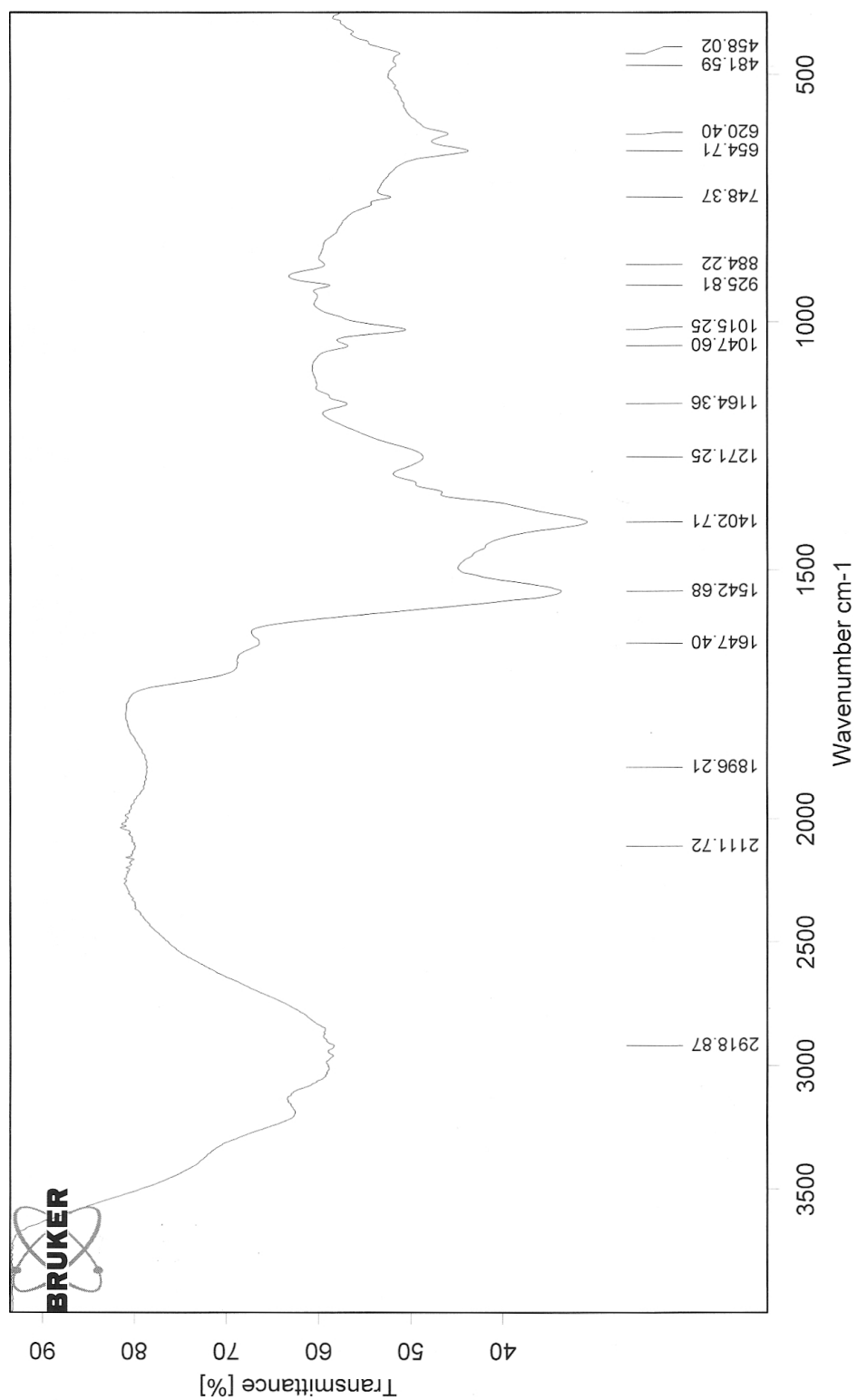
# HH-COSY von **Nectaros 3**



# HMQC von **Nectaros 3**

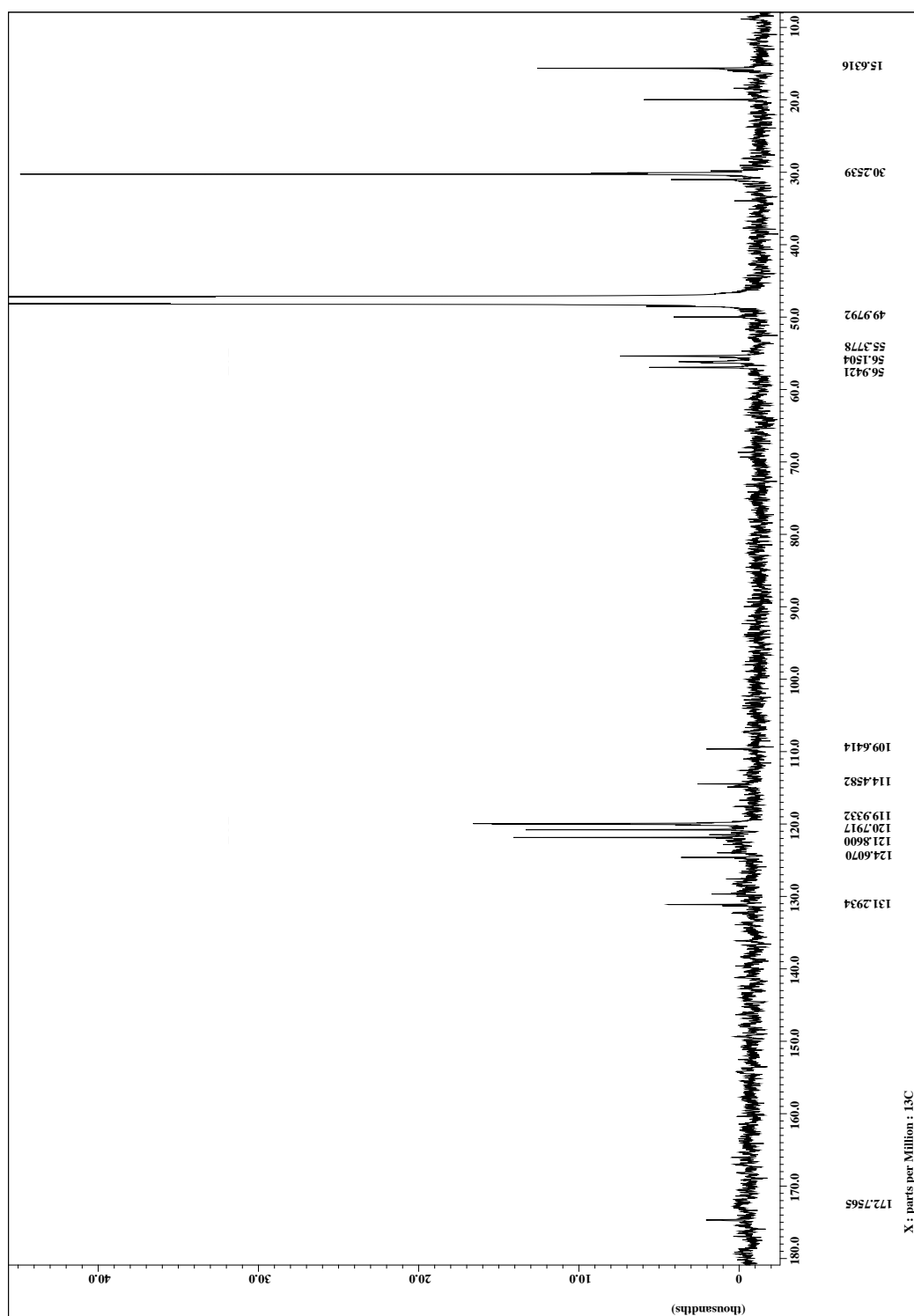


FT-IR von **Nectaros 3**

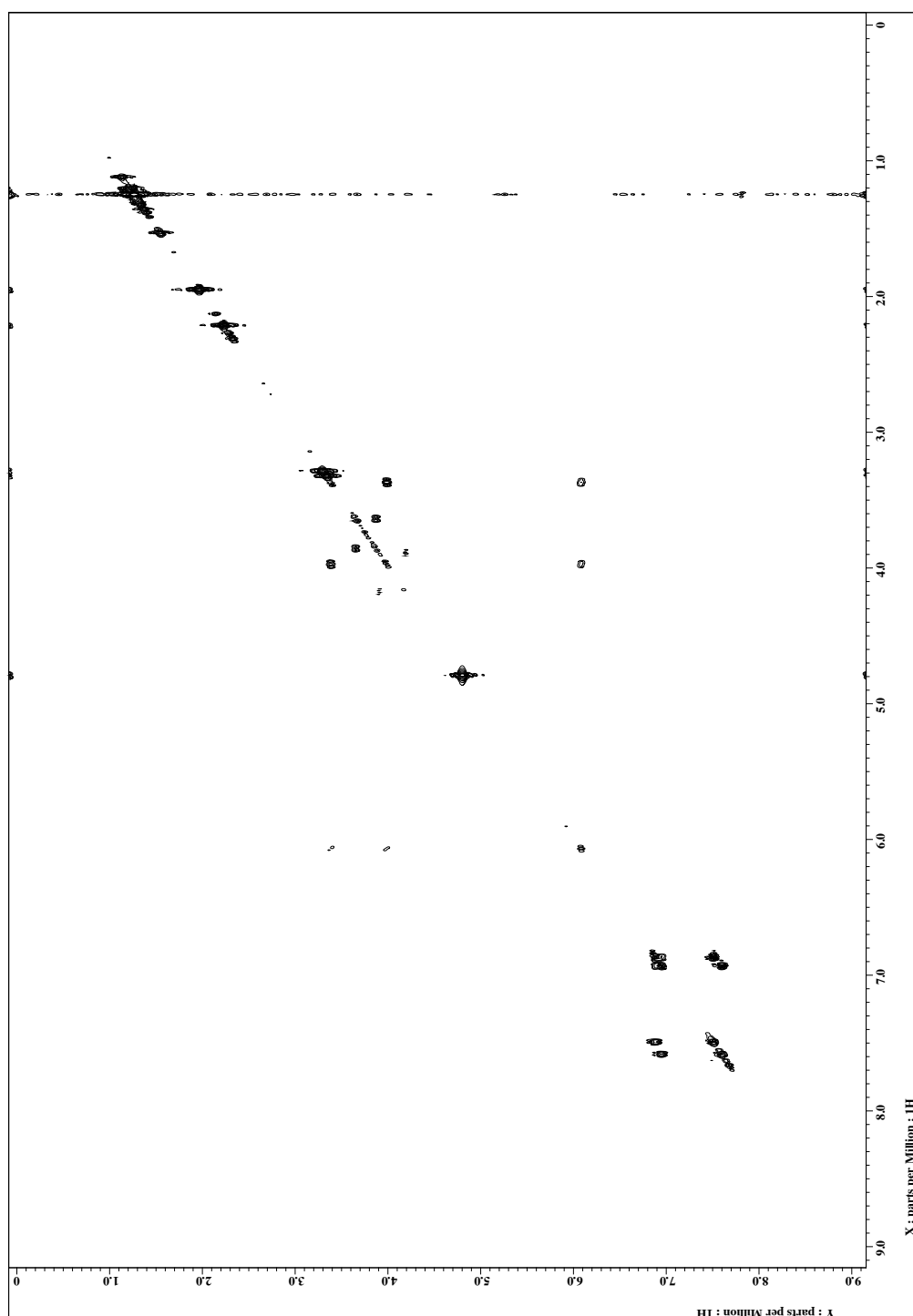


## 7. Anhang

### $^{13}\text{C}$ -NMR von derivatisiertem Marasmin

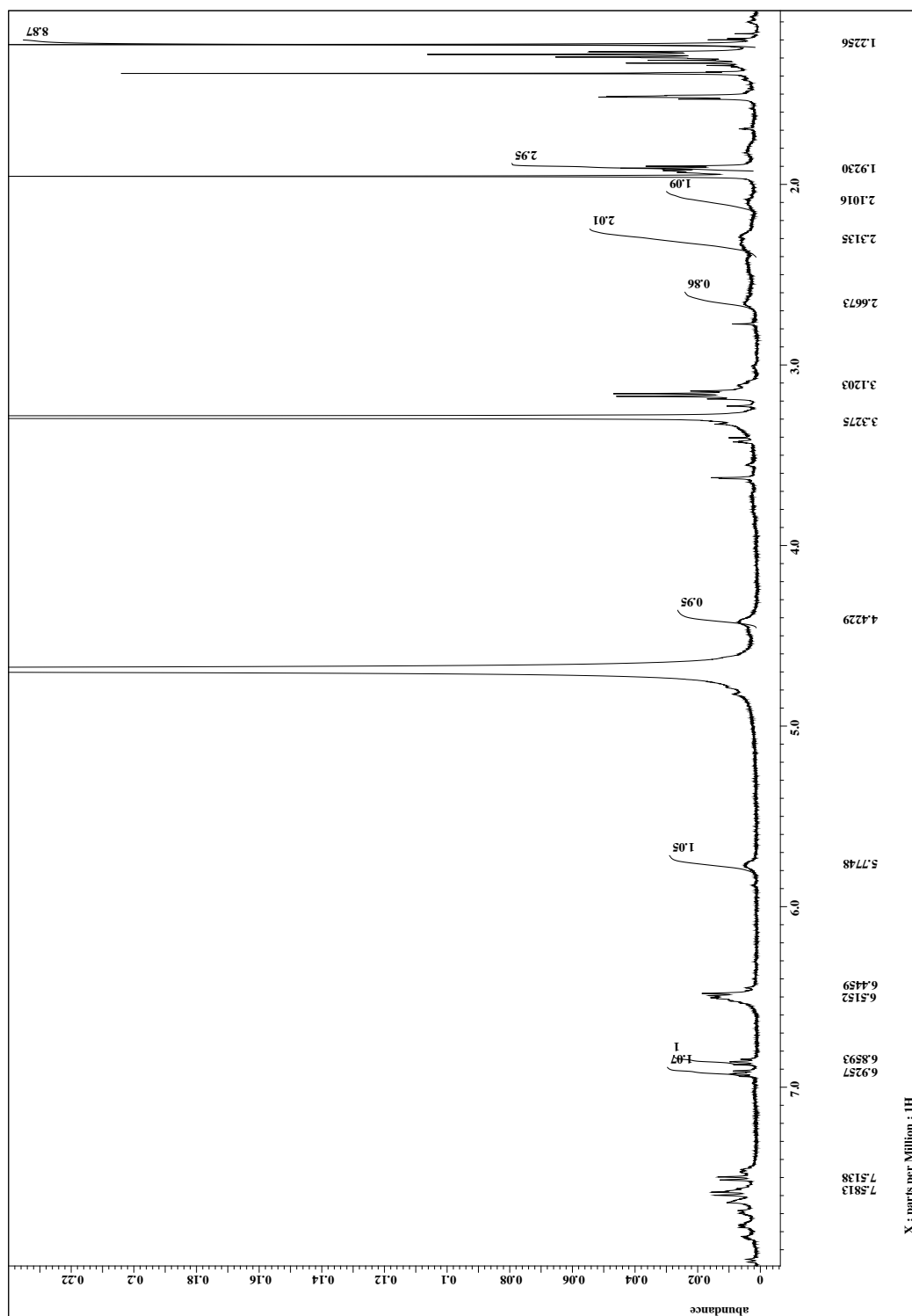


HH-COSY von derivatisiertem Marasmin

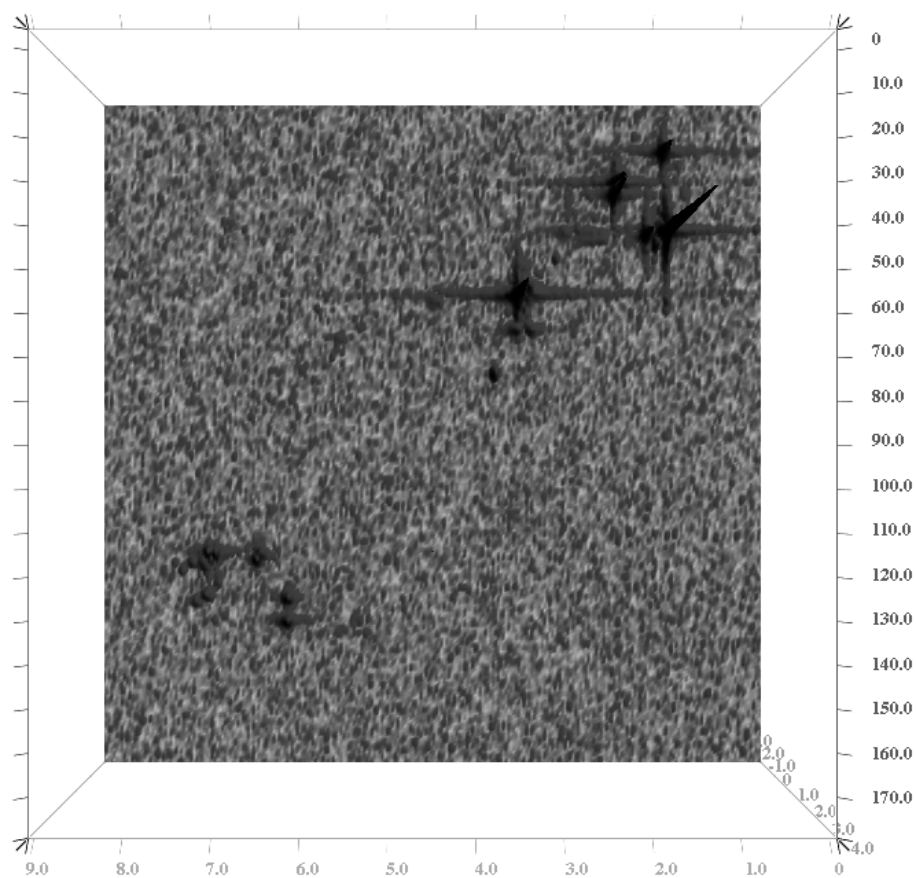


## 7. Anhang

### $^1\text{H}$ -NMR von derivatisiertem **GIA**

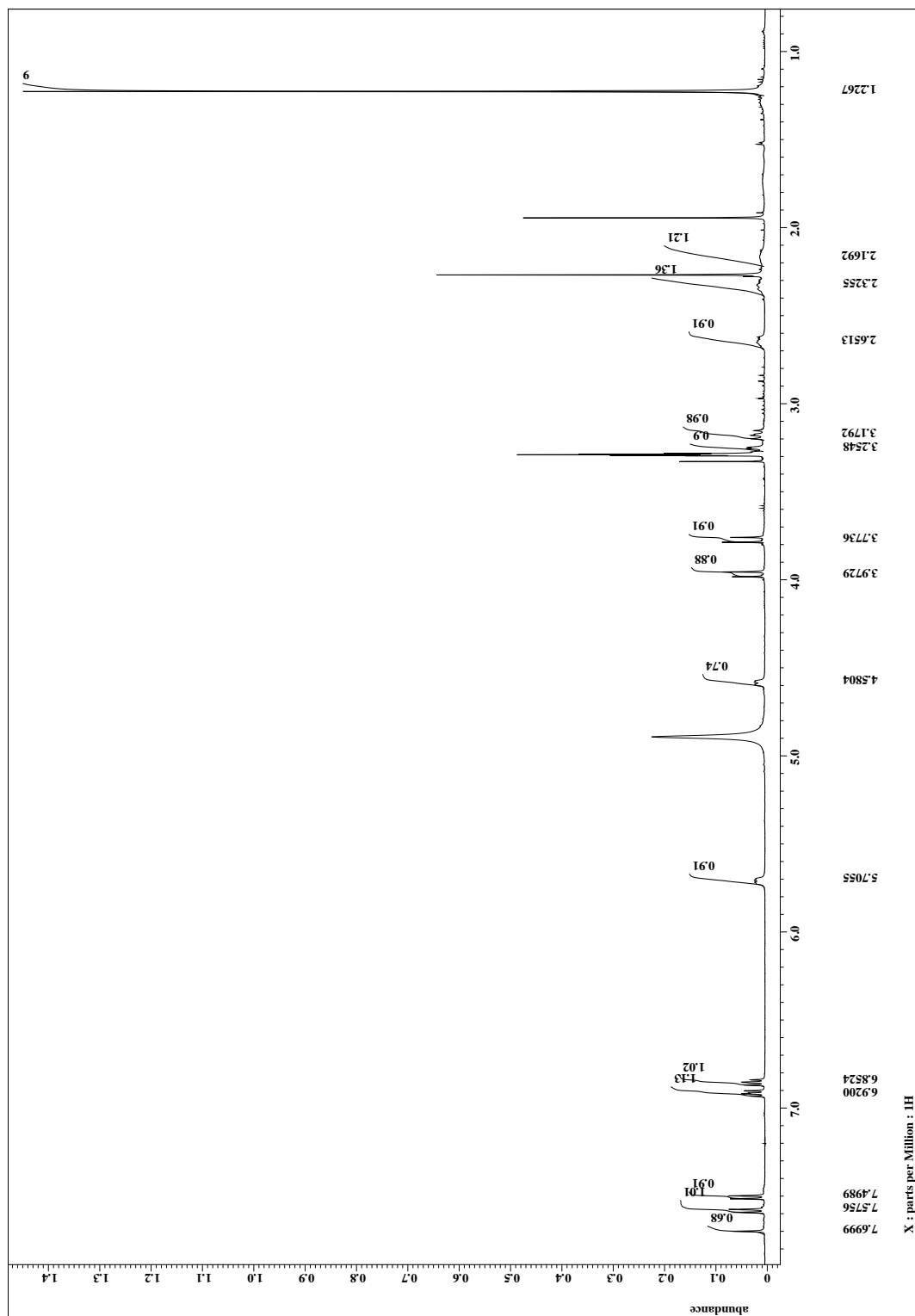


HMQC von derivatisiertem **GIA**



## 7. Anhang

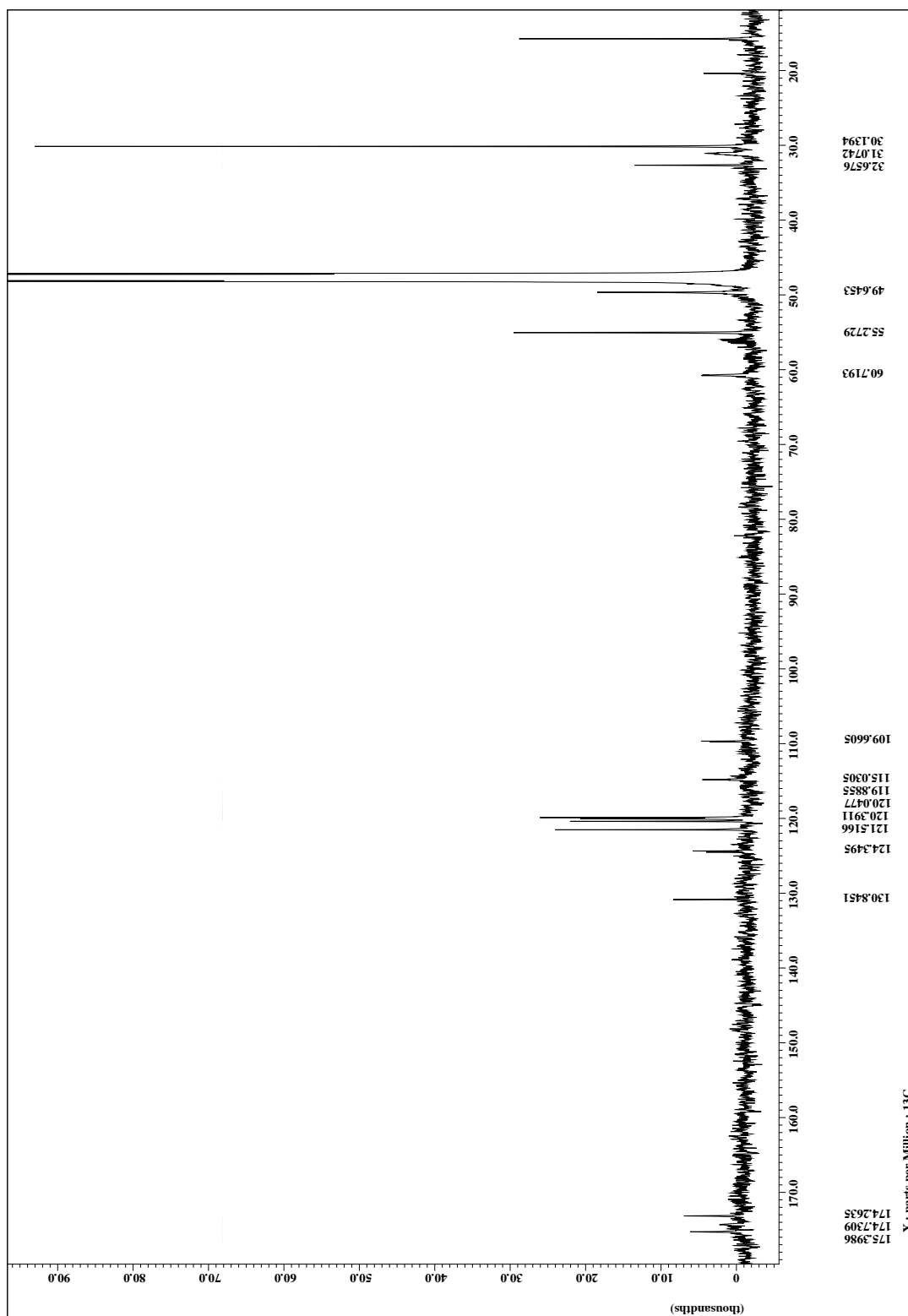
### $^1\text{H}$ -NMR von derivatisiertem $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin





## 7. Anhang

### $^{13}\text{C}$ -NMR von derivatisiertem $\gamma$ -Glutamyl-Marasmin



## **Publikationen:**

### **Publikationen:**

Kusterer, J., Keusgen, M. (2008) Quantitation and Identification of Substances in Crude *Allium* Extracts of Central Asia using HPLC and HPLC MS/MS, *Proceedings, First Kazbegi workshop on „Botany, taxonomy and phytochemistry of wild Allium L. species of the Caucasus and Central Asia“, June 4 – 8, 2007, Kazbegi, Caucasus, Georgia*, Halberstädter Durckhaus GmbH, 141-147

Kusterer, J., Vogt, A., Keusgen, M. (2010a) Isolation and Identification of a New Cysteine Sulfoxide and Volatile Sulfur Compounds from *Allium* Subgenus *Melanocrommyum*, *J. Agric. Food Chem.*, **58** (1), 520-556

Kusterer, J., Keusgen, M. (2010b) Cysteine Sulfoxides and Volatile Sulfur Compounds from *Allium tripedale*, *J. Agric. Food Chem.*, **58** (2), 1129-1137

### **Kurzvorträge:**

Modern analysis of cysteine sulfoxides in *Allium*

Kusterer, J., Keusgen, M. 1. *Kazbegi workshop on Botany, Taxonomy and Phytochemistry of wild Allium species of the Caucasus and Central Asia, Georgien*, Juni 2007

New approach in the analysis of crude *Allium* extracts of Central Asia,

Kusterer, J., Keusgen, M. *First German-Uzbek workshop on medicinal plants, agriculture, biodiversity and biotechnology*, Bonn, Oktober 2008

Garlic biochemistry in mushrooms - new approaches in separation and structure elucidation

Kusterer, J., Keusgen, M. *Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung 57th annual congress, Young researcher Workshop*, Genf, Schweiz, August 2009

## Poster

Modern analysis of cysteine sulfoxides in *Allium*

Kusterer, J., Keusgen, M. 1. *Kazbegi workshop on Botany, Taxonomy and Phytochemistry of wild Allium species of the Caucasus and Central Asia*, Georgien, Juni 2007

New approach in the analysis of crude *Allium* extracts of Central Asia,

Kusterer, J., Keusgen, M. *Deutsch-Usbekischer Workshop*, Bonn, Oktober 2008

Garlic biochemistry in mushrooms

Kusterer, J., Keusgen, M. *Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung 57th annual congress*, Genf, Schweiz, August 2009, Abstract ID PD74

## ***Lebenslauf:***

### **Persönliche Daten:**

**Name:** Jan Kusterer  
**Geboren:** 25.06.1980 in Bad Karlshafen  
**Nationalität:** Deutsch

### **Schulbildung:**

**1986-1990** Grundschule Trendelburg  
  
**1990-1999** Städtisches Gymnasium Beverungen  
Abschluss: Abitur

### **Zivildienst:**

**08/1999-06/2000:** Zivildienst als Krankenpflegehelfer  
im Kreiskrankenhaus Hofgeismar

### **Studium:**

**10/2000-05/2005** Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität Marburg  
**05/2005** Abschluss: 2. Staatsexamen

### **Praktische Ausbildung:**

**07/2005-12/2005** Diplomand im Arbeitskreis Keusgen, Philipps-Universität Marburg  
**01/2006-06/2006** Pharmaziepraktikant in der Engel-Apotheke, Marburg  
**07/2006** Abschluss: 3. Staatsexamen

### **Arbeitserfahrung:**

**09/2006** Chefvertretung in der Engel-Apotheke, Marburg

### **Promotionsstudium:**

**10/2006-03/2010** Promotionsstudium unter der Leitung von Professor Keusgen  
am Institut für Pharmazeutische Chemie der  
Philipps-Universität Marburg